

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 7

УДК 678.675:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО РАСПИРЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ γ -ФОРМЫ ПОЛИКАПРОАМИДА

А. Ш. Гойхан, Г. А. Осокин, А. А. Конкин

Структура γ -формы поликапроамида, образующейся после обработки поликапроамида раствором иодного комплекса MeI_3 (Me — щелочной металл) или NI_3 с последующим разложением иодного комплекса тиосульфатом натрия, исследовалась в ряде работ [1—5]. Предложенные до настоящего времени модели γ -формы весьма противоречивы и нуждаются в уточнении. В сообщении [6] при решении задачи об интерпретации рентгенограммы β -формы была рассмотрена и использована модель, предложенная Фогельзангом [3]. Расположение соседних молекулярных цепей в ячейке γ -формы по Фогельзангу показано на рис. 1.

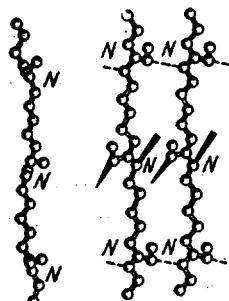


Рис. 1. Упаковка соседних цепей в ячейке γ -формы поликапроамида по Фогельзангу [3]

Эта модель предполагает наличие полностью реализованных водородных связей в кристаллических областях. Элементарная ячейка содержит два мономерных звена, что свидетельствует о параллельном расположении всех цепей в кристалле. Водородные связи образуют правильную пространственную сеть. Такая структура не согласуется с фактом сохранения планарной текстуры в пленках и прокатанных моноволокнах при многократных $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ переходах.

Структура, предложенная Аrimoto с сотр. [4], предполагает наличие «слоев» с водородными связями, образованными в отличие от α -формы между параллельными цепями, как это видно из рис. 2: в соседних плоскостях молекулы имеют противоположное направление, т. е. кристаллические области представляются набранными из «антиспараллельных» плоскостей.

Модель Брэдбери и сотр. [5] подобна модели Аrimoto [4] с тем отличием, что авторы [5] предполагают статистическое чередование «параллельных» и «антиспараллельных» плоскостей. В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки γ -формы, предложенные различными авторами.

Принципиальная приемлемость модели Аrimoto (а также Брэдбери) может быть проверена с помощью изучения теплового расширения решет-

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки γ -формы поликапроамида

Сингония	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Углы, °			Ссылка
				α	β	γ	
Гексагональная	4,79	4,79	16,7	60	90	90	[3]
Моноклинная	9,33	16,88	4,78	90	121	90	[4]
Орторомбическая	4,82	7,82	16,7	90	90	90	[5]

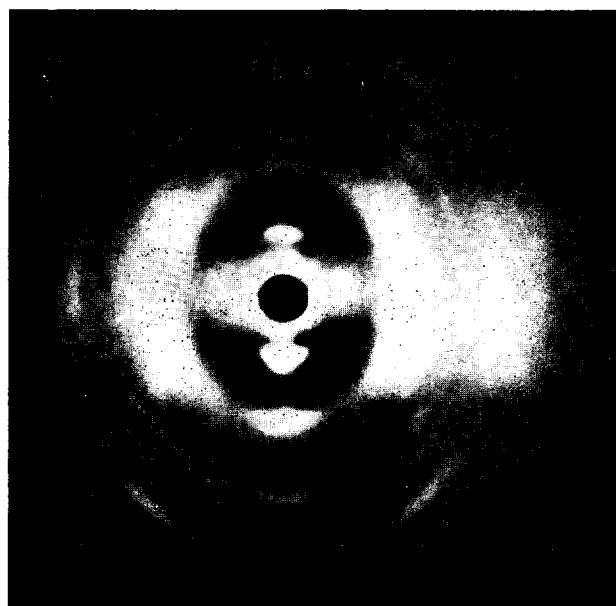


Рис. 3. Рентгенограмма γ -формы поликарбоната

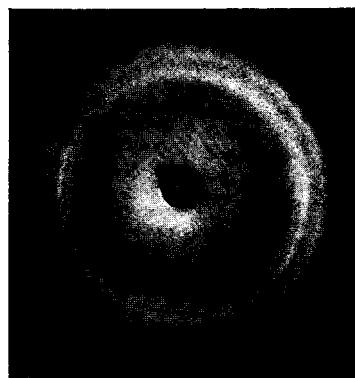
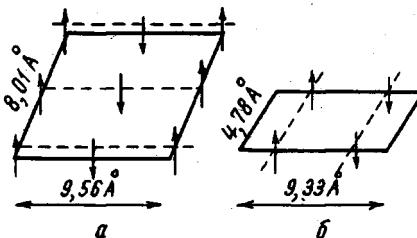


Рис. 5. Рентгенограмма образца, медленно охлажденного в токе азота после выдерживания при 219°

ки γ -формы. Согласно расчету, проведенному в работе [4], интерференция при $2\theta = 21^\circ 30'$, является наложением трех сильных интерференций от паратропных плоскостей с близкими межплоскостными расстояниями. Две из этих плоскостей 001 и 201 связаны водородными связями, в то время как плоскости 200 не связаны между собой водородными связями. Это должно привести к тому, что при нагревании плоскости 200 должны расходиться сильнее, чем плоскости, связанные водородными связями, о чем будет свидетельствовать уширение или даже расщепление интерференции при $2\theta = 21^\circ 30'$. Такого же эффекта следует ожидать и для одного из вариантов модели Фогельзанга, также предполагающего наличие слоев.

Хотя этим путем нельзя решить вопрос о направлении цепей в ячейке, однако можно установить наличие или отсутствие «слоев» с водородными связями. Термовое расширение решетки γ -формы ранее не исследовалось.



Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования служило обычное ориентированное поликарбонатное волокно. Для получения γ -формы волокно обрабатывали вначале либо 1 н раствором иода в иодистом кали, либо 20%-ным раствором иода в иодистоводородной кислоте (45%). Затем иодный комплекс разлагали (после выдерживания в течение 2–3 суток) тиосульфатом натрия: волокно промывали и сушили. Приготовленное таким образом волокно имеет структуру γ -формы. Рентгенограмма γ -формы показана на рис. 3 (см. вклейку к стр. 1587). Образцы готовили в виде пластинок из параллельно уложенных волокон толщиной 0,8–1,0 μm и зажимали в специальном зажиме, смонтированном на держателе образцов в термокамере.

Для изучения термического расширения решетки использовали изменение положения максимумов интерференций в зависимости от температуры. Исследовали изменение положения максимума главной экваториальной интерференции (имеющей индексы 100 по Фогельзангу и 001, 201, 200 по Анимото). Рентгенограммы снимали на дифрактометре УРС-50ПМ с использованием специально сконструированной высокотемпературной приставки (термокамеры), позволяющей проводить съемку в инертной атмосфере в интервале температур 20–300°.

Съемки проводили с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, монохроматизированном никелевым фильтром.

Запись распределения интенсивности дифракции осуществляли для различных температур опыта на одном и том же образце без извлечения его из термокамеры. Цикл нагревания осуществляли обычно до температур, лежащих на несколько градусов ниже точки плавления, затем (после записи последней дифрактограммы) образец медленно охлаждали током азота в термокамере до комнатной температуры и цикл нагревания повторяли снова. Специальными опытами было установлено, что положение максимумов интерференций не изменяется после 30 мин. выдерживания при заданной температуре. В некоторых опытах образец вначале нагревали до высокой температуры, а затем охлаждали и выдерживали при заданных температурах. При этом не было обнаружено никаких гистерезисных явлений, так что наблюдавшиеся изменения можно считать обратимыми. После нескольких циклов образец расплавляли и расплав затем медленно затвердевал в инертной атмосфере.

Результаты и обсуждение

Обозначим сильную экваториальную интерференцию γ -формы по Фогельзангу индексами 100.

Дифрактограммы, записанные вдоль экваториальной линии в области этой интерференции, показаны на рис. 4. Для всех серий записей характерными являются: 1) сдвиг максимума интерференции к малым углам с повышением температуры; 2) уменьшение полуширины этой интерференции с повышением температуры в первом цикле нагревания и сохранение постоянной полуширины в последующих циклах; 3) рост интенсивности

до 140—160° в каждом цикле и незначительное падение ее при более высоких температурах.

В табл. 2 показаны изменения полуширины и интенсивности для интерференций 100 в зависимости от температуры для одной из серий (2 цикла).

Рентгенограмма образца, медленно охлажденного в токе азота после выдерживания при 219°, показана на рис. 5 (см. вклейку к стр. 1587). На рентгенограмме отчетливо видны три кольца в области углов рассеяния 2θ = 24° и кольцо при 2θ ≈ 11°. Внутреннее кольцо и кольцо при 2θ ≈ 11° принадлежат γ-форме — кристаллиты этой модификации сохраняют некоторую ориентацию. Два других кольца соответствуют интерференциям 200 и 002.202 α-формы и имеют почти равномерное распределение интенсивности по кругу. Это наблюдение может быть объяснено следующим образом. Выдерживание при высокой температуре приводит к частичному плавлению образца; нерасплавившиеся кристаллические участки (γ-форма) сохраняют незначительную ориентацию относительно оси образца (при этой температуре образец спекается). При медленном охлаждении в токе азота расплавленные участки кристаллизуются с образованием α-формы, причем кристаллиты этой модификации ориентированы статистически.

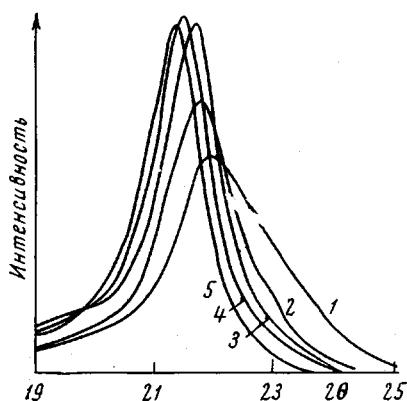


Рис. 4. Распределение интенсивности интерференции 100 вдоль нулевой слоевой линии при различных температурах:

1 — 16; 2 — 89; 3 — 130; 4 — 168 и
5 — 191°

Таким образом, переход $\gamma \rightarrow \alpha$ в широком диапазоне температур не наблюдается переход $\gamma \rightarrow \alpha$ по механизму переходов второго рода (кристалл — кристалл) свидетельствует

Таблица 2

Изменение интенсивности и полуширины интерференции 100 в зависимости от температуры

температура, °C	1-й цикл		2-й цикл		
	интенсивность в максимуме, мм	полуширина максимума, мм	температура, °C	интенсивность в максимуме, мм	полуширина максимума, мм
16	44,0	25,0	16	56,0	18,0
89	58,0	21,5	70	68,5	16,8
130	77,3	17,2	98	87,0	16,0
168	79,5	17,5	158	90,0	16,0
191	79,5	17,0	190	85,5	16,7
			219*	28,0	19,0

* При 200° волокно размягчается, что приводит к потере ориентации кристаллических областей. Этим вызвано падение интенсивности и частичное уширение интерференции.

вует о глубоких различиях в структуре этих кристаллов. В частности, это указывает на возможное различие в направлении соседних цепей в ячейке α и γ -форм, так что для осуществления $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ переходов необходима инверсия соседних цепей.

Исследование изменений межплоскостных расстояний с температурой было проведено и на волокне с кристаллической модификацией в α -форме.

Хотя такие исследования проводились ранее [7, 8], мы повторили эти измерения, так как нас интересовали температурные коэффициенты расширения вдоль различных осей в решетке, которые не приводятся в указанных работах. Техника измерений и нагревание циклами в этих опытах аналогичны описанным выше при исследовании γ -формы. В связи с тем, что интерференции 200 и 002.202 α -формы перекрываются возникает, необходимость их разделения для получения точных значений угловых координат максимумов. Разделение интерференций можно осуществить одним из известных методов. Мы использовали процедуру, предложенную недавно для поликаапроламиды Вегенером и Эгберсом [9], принцип которой ясен из рис. 6. В этом методе разделения неперекрывающиеся ветви кривых для отдельных интерференций аппроксимируются гауссовым распределением.

Дифрактограммы для одной из серий показаны на рис. 7. Для этих образцов характерно изменение положения максимума интерференции 002.202 с температурой в сторону малых углов, в то время как положение максимума интерференции 200) незначительно изменяется с температурой в сторону больших углов. По этим данным, а также по данным для γ -формы были вычислены межплоскостные расстояния, зависимость которых от температуры показана на рис. 8.

Как видно из рисунка, изменение d_{100} с температурой для γ -формы отличается от аналогичных зависимостей для d_{200} и $d_{002.202}$ α -формы.

При сравнении с ходом кривой для интерференции от несвязанных водородными связями плоскостей 002.202 видно резкое различие в темпе-

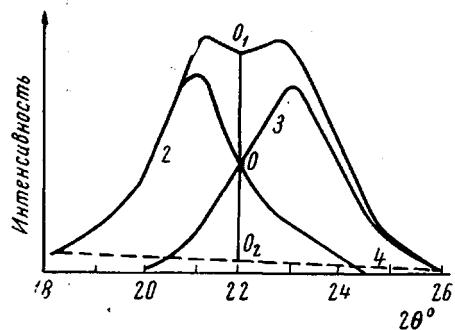


Рис. 6. Разделение перекрывающихся интерференций 200 и 002.202 α -формы поликаапроламиды по Вегенеру и Эгберсу [9]:

1 — экспериментальная дифрактограмма; 2 — интерференция 200, отделенная с помощью аппроксимации ее профиля гауссовой функцией; 3 — интерференция 002.202, выделенная аналогичным образом; 4 — распределение интенсивности фона

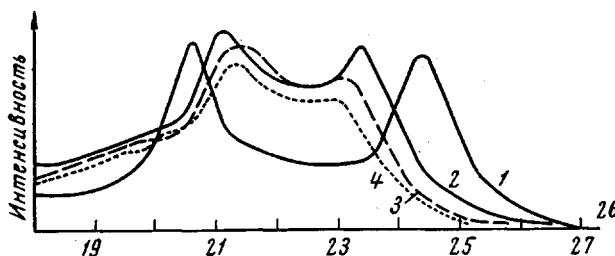


Рис. 7. Распределение интенсивности интерференций 200 и 002.202 α -формы поликаапроламиды вдоль нулевой слоевой линии при различных температурах:

1 — 22; 2 — 175; 3 — 193 и 4 — 203°

ратурных коэффициентах $\Delta d / \Delta t$. Статистическая обработка экспериментальной зависимости для γ -формы дает следующее эмпирическое уравнение:

$$d_{100} = 4,109 + 6,73 \cdot 10^{-4} T, ^\circ\text{C},$$

откуда температурный коэффициент расширения $\Delta d_{100} / \Delta t = 6,73 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}/\text{град}$. Значение температурного коэффициента для плоскостей 002.202 α -формы равно $\Delta d_{002.202} / \Delta t = 16,0 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}/\text{град}$, т. е. почти в 2,5 раза выше. При высоких температурах значение $d_{100(\gamma)}$ сливается с

$d_{200(\alpha)}$. Весьма существенно, что интерференция 100 γ -формы не уширяется и тем более не расщепляется при нагревании.

Аналогично проводили измерения для меридиональной интерференции 002 γ -формы. Образец в этих опытах поворачивали на 90° по сравнению с положением для экваториальных интерференций. При повышении температуры максимум этой интерференции сдвигается в сторону больших

углов, что свидетельствует об уменьшении периода идентичности вдоль c -оси с температурой (рис. 9 и 10).

Приведенные данные позволяют заключить, что в γ -форме отсутствуют плоскости, внутри которых лежат водородные связи подобно плоскости 002 в α -форме. Об этом свидетельствуют: 1) отсутствие уширения и расщепления интерференции 100 с повышением температуры. Наблюдающиеся вначале до 160° обострение максимума и повышение интенсивности связанны, по-видимому, с улучшением порядка в решетке, укрупнением кристаллитов и залечиванием дефектов решетки при отжиге; 2) значение температурного коэффициента по сравнению с α -формой показывает, что водородных связей вдоль a -оси в γ -форме меньше, чем в α -форме, что свидетельствует о наличии связей и вдоль b -оси, т. е. о наличии пространственной сетки водородных связей, которые, по-видимому, чередуются так же, как в модели Фогельзанга (рис. 1).

С этим выводом согласуется также и изменение периода вдоль c -оси. Так как молекулы в γ -форме скручены наподобие спирали, то изменение межмолекулярных расстояний есть не что иное, как изменение расстояний между осями спиралей; связанные амидные группы вплоть до высоких температур сохраняют почти неизменным расстояние $>\text{C} = 0 \dots \text{H} - \text{N} <$ (рис. 8, кривая 1). Это приводит к растягиванию витков молекулярной спирали в направлении, перпендикулярном оси, что и вызывает укорачивание периода идентичности.

Ввиду того, что водородная связь локализована в малом объеме, т. е. благодаря высокой плотности энергии этой связи σ_h , амидные группы в соседних макромолекулах связаны между собой сильнее, чем промежуточные сегменты, несмотря на то, что интегральная энергия взаимодействия пяти CH_2 -групп превышает энергию водородной связи, приходящуюся на одну амидную группу. Приняв энергию водородной связи равной $E_h = 4 \text{ ккал/моль}$ (10), можно рассчитать σ_h . Будем считать, что водородная связь локализована в кубическом объеме с длиной ребра $l = 2 \text{ \AA}$. Тогда:

$$\sigma_h = \frac{E_h}{N \cdot l^3} \cong \frac{4 \cdot 10^3 \text{ ккал}}{6 \cdot 10^{23} \cdot 8 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3} \approx 800 \text{ ккал/см}^3,$$

где N — число Авогадро.

Аналогичный приближенный расчет для $\sigma_{(\text{CH}_2)_6}$, может быть проведен с использованием в качестве E_{CH_2} теплоты парообразования, рассчитанной по правилу Труттона для *n*-пентана (т. кип. 36,07° [11]) и равной $\sim 6 \text{ ккал/моль}$. Если принять, что это взаимодействие реализуется в эффективном объеме, равном $4 \cdot a^{*2} \cdot c / 2$, где a^* — межцепное расстояние ($\sim 4 \text{ \AA}$), $c / 2$ — длина мономерного звена поликапроамида ($\sim 8 \text{ \AA}$) то

$$\sigma_{(\text{CH}_2)_6} = \frac{2F_{(\text{CH}_2)_6}}{4 \cdot N a^{*2} \cdot c} \cong \frac{6 \cdot 10^3 \text{ ккал}}{4 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 128 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3} \cong 20 \text{ ккал/см}^2$$

Таким образом, приближенный расчет показывает, что для разрыва водородной связи необходимы намного большие тепловые флюктуации. Эти-

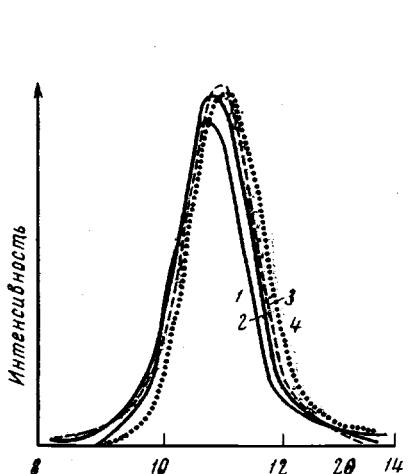


Рис. 9. Распределение интенсивности интерференции 002 γ -формы вдоль меридиана рентгенограммы при температурах:

1 — 17; 2 — 88; 3 — 12 и 4 — 167°

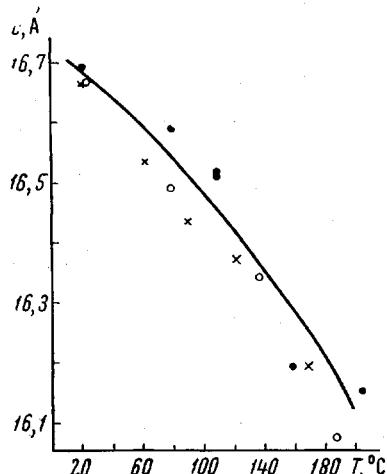


Рис. 10. Изменение периода с элементарной ячейки γ -формы поликапроамида в зависимости от температуры

ми же соображениями можно объяснить незначительное изменение $d_{200(\alpha)}$ с повышением температуры (рис. 8). Что касается изменения периода c в γ -форме, то следует отметить, что колебания CH_2 -групп в направлении, перпендикулярном оси молекулярной цепи, приводят к сокращению периода ячейки при повышении температуры, наблюдаемому экспериментально.

Таким образом, можно заключить, что в γ -форме имеется пространственная сетка водородных связей. Невыясненным остается вопрос о направлении цепей в ячейке γ -формы.

Выводы

- Проведено исследование теплового расширения кристаллической решетки γ -формы поликапроамида.
- Показано, что интерференция 100 γ -формы не уширяется и не расщепляется с повышением температуры вплоть до температуры плавления. Температурный коэффициент для семейства этих плоскостей составляет $6,73 \cdot 10^{-4} \text{ \AA/град}$.
- На основании этих данных и данных по тепловому расширению решетки α -формы, можно заключить, что в γ -форме отсутствуют «слои» с водородными связями, а имеет место пространственная сетка водородных связей.

4. Найдено что период *c* (период вдоль оси макромолекулы) убывает с повышением температуры. Высказано предположение о возможной причине этого явления.

Киевский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
искусственного волокна

Поступила в редакцию
7 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kimura, S. Ueda, Chem. high Polymer, Japan, **15**, 234, 1958.
2. J. Kinoshita, Makromolek. Chem., **33**, 1, 21, 1959.
3. D. Vogelsang, J. Polymer Sci., **A1**, 1055, 1963.
4. H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, J. Polymer Sci., **A3**, 317, 1965.
5. E. M. Bradbury, L. Brown, A. Elliot, D. A. D. Parry, Polymer, **6**, 465, 1965.
6. А. Ш. Гойхман, Т. П. Танциора, Высокомолек. соед., **A10**, 724, 1968.
7. R. Brill, J. prakt. Chem., **B161**, 49, 1942.
8. F. Rybinikak, I. Burda, Faserforsch. und Textiltechn., **12**, 324, 1961.
9. W. Wegener, G. Eggers, Chemiefasern, 1966, № 8, 632.
10. K. Holzmüller, Physik der Kunststoffe, Springer—Verlag, Berlin, 1962.
11. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. I, Госхимиздат 1965.

THERMAL EXPANSION OF CRYSTALLINE LATTICE OF POLYCAPROAMIDE IN γ -FORM

A. Sh. Goikhman, G. A. Osokin, A. A. Konkin

Summary

At studying of thermal expansion of γ -form of polycaproamide it has been shown that reflexes 100 are not widened up to melting temperature and temperature gradient for multitude of these planes is $6,73 \cdot 10^{-4}$ Å/grad. Basing on the results obtained and on the data of α -form absence of layers with hydrogen bonds and existance of network of hydrogen bond in γ -form have been proposed. Period *c* along macromolecule axis decreases with temperature. The possible reason of the phenomenon has been discussed.
