

5. Т. Э. Липатова, Тезисы Второго Всесоюзного совещания по химии и физико-химии полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 6.
 6. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, М. Р. Киселев, Материалы конференции по адгезии и прочности адгезионных соединений, Сб. 2, ДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968.
 7. Японск. пат. 3600, 17/04, 1963.
 8. Л. М. Крылова, В. И. Лыгин, Л. А. Сухарева, П. И. Зубов, Механика полимеров, 1967, 19.
 9. Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, Высокомолек. соед., А9, 222, 1967.
 10. S. E. Veggel, L. Cataldo, F. I. Dwyer, H. Stone, SPE Journal, 17, 170, 1961.
-

УДК 678.675:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИКАПРОАМИДА, ОСАЖДЕННОГО ИЗ РАСТВОРА В ВИДЕ ЙОДНОГО КОМПЛЕКСА

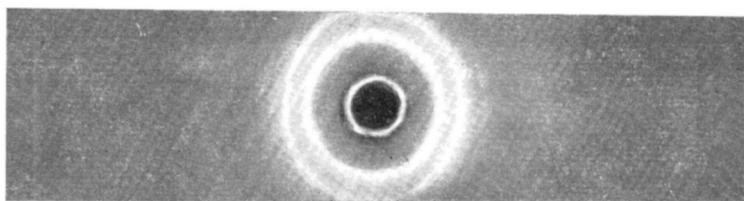
Г. А. Осокин, В. Г. Олейник, А. Ш. Гойхман, А. А. Конкин

Поликацетамид относится к числу легко кристаллизующихся полимеров. Даже при быстром охлаждении его расплава не удается зафиксировать аморфную структуру. Исследования по кинетике кристаллизации [1, 2] показывают, что поликацетамид кристаллизуется через несколько минут после затвердевания расплава. В зависимости от режима охлаждения поликацетамид кристаллизуется в различных кристаллических формах. При медленном охлаждении, а также при осаждении из раствора образуется кристаллическая модификация с моноклинной ячейкой (α -форма), при быстром охлаждении расплава (как, например, в случае формования волокон с обычными скоростями порядка 300—500 м/мин в воздушную среду с температурой около 30°) образуется псевдогексагональная модификация (γ -форма), имеющая большие дефекты в структуре [3, 4]. В соответствии с характером нарушений решетки различают гексагонально-нематическую и гексагонально-смектическую формы.

γ -Форма без дефектов, характерных для жидкокристаллического строения может быть получена обработкой препарата с α -формой йодными комплексами щелочных металлов или раствором иода в иодисто-водородной кислоте с последующим разложением комплекса раствором тиосульфата натрия [4—7].

Механизм $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -перехода нельзя считать выясненным до конца, так как до настоящего времени не ясна структура γ -формы. Предложенные модели [5, 7, 8] противоречат ряду экспериментальных фактов и не объясняют всех особенностей $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -переходов.

Несомненно, однако, что в этой форме молекулы полимера закручены наподобие спиралей, о чем свидетельствует укороченный период идентичности вдоль оси макромолекул [9]. Другим важным фактом является полнота образования водородных связей в кристаллах γ -формы. Согласно данным, полученным из ИК-спектров [4, 9—11], сильное поглощение при 3300 см^{-1} , ответственное за колебания NH-групп, связанных водородной связью [12], имеет место у всех образцов поликацетамида. Плечо свободных NH-колебаний ($\sim 3400 \text{ см}^{-1}$) проявляется только в образцах, сорбировавших заметное количество воды, и связано, по-видимому, с разрушением водородных связей в неупорядоченных областях.



Рентгенограмма образца перхлората поли-4-винилпиридинина, полученного полимеризацией 4-винилпиридинина в присутствии хлорной кислоты в водном растворе

К статье Г. А. Осокина и др., к стр. 821

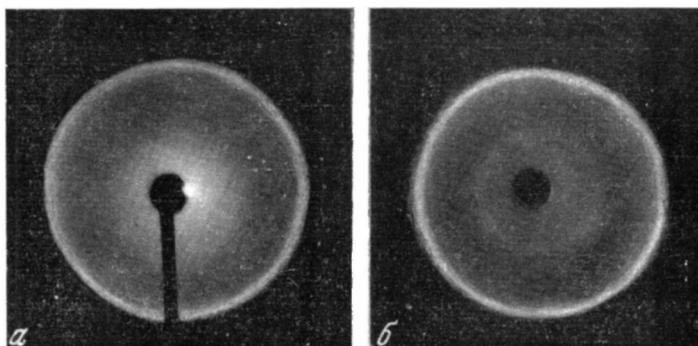


Рис. 3. Рентгенограммы образцов поликапроамида:

а — пленка после удаления иода, б — поликапроамид, осажденный из раствора через подный комплекс. Излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр

К статье О. А. Гундер и др., к стр. 852

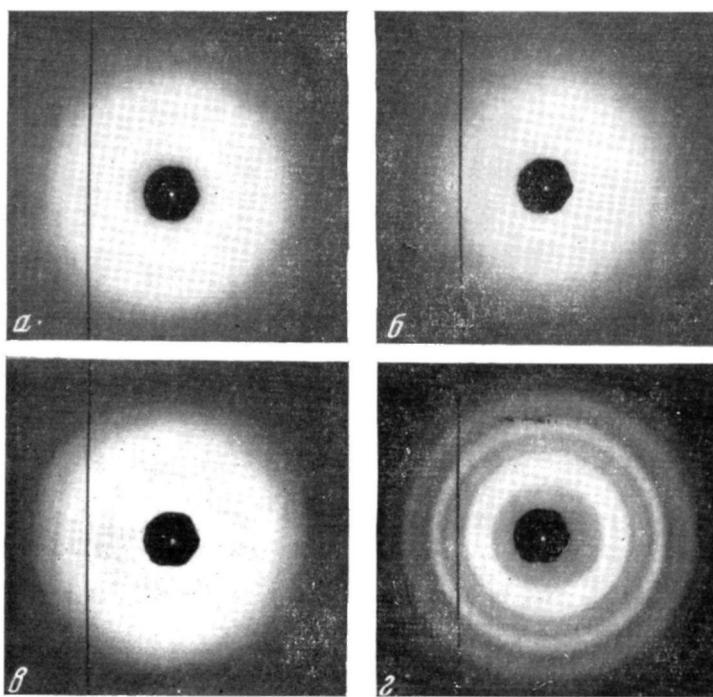


Рис. 2. Рентгенограммы полимеров:

а — α -метилстирола; б — смеси 2-, 3- и 4-метил- α -метилстиролов; в — 4-изопропил- α -метилстирола; г — 3,5-диметил- α -метилстирола

В настоящей работе исследовали образцы поликацетамида, полученные также из иодного комплекса. Однако иодный комплекс был получен не обработкой кристаллического полимера, а обработкой комплексообразователем его раствора в муравьиной кислоте.

Экспериментальная часть

1 г поликацетамида (мол. вес $\approx 20\,000$) растворяли в 50 мл 85%-ной муравьиной кислоты. Раствор обрабатывали затем избытком 20%-ного раствора иода в 45%-ной иодистоводородной кислоте. Сразу же выделяется хлопьевидный рыхлый осадок темно-бурового цвета. Поликацетамид выделялся из комплекса одним из следующих способов: 1) раствор с осадком разбавляли водой, производили многократную декантацию, а затем комплекс разрушали раствором тиосульфата натрия с добавкой сульфита натрия (для связывания выделяющейся в реакции элементарной серы). Белый творожистый осадок выделившегося поликацетамида промывали, фильтровали и высушивали; 2) бурый осадок комплекса отфильтровывали и разлагали на фильтре вышеописанным способом; 3) раствор муравьиной кислоты (85%) смешивали с раствором иода в иодистоводородной кислоте (прежней концентрации) в соотношении 3 : 1. Затем к этой смеси добавляли поликацетамидную смолу (крошку).

В этих опытах с поверхности крошки отслаивались хлопья иодного комплекса, образующегося в момент растворения полимера. Разложение комплекса осуществляли одним из вышеописанных способов. Во всех случаях поликацетамид получали в виде пористых хлопьев или в виде порошка, если хлопья растирали во влажном состоянии. Кроме того (для сравнения), из раствора полимера была высажена пленка, которую также обрабатывали иодным раствором с последующим разложением комплекса. Во всех случаях в качестве комплексообразователя использовали также и раствор иода в иодистом калии, что не оказалось существенного влияния на свойства полученных образцов.

На рис. 1 показаны ИК-спектры некоторых образцов. Спектры записаны на спектрометре UR-20. Порошкообразные образцы записывали с имерционными жидкостями (гексахлорбутадиен, вазелиновое масло).

Следует отметить, что способ получения и разложения комплекса для полимера, осажденного из раствора, не оказывает заметного влияния на спектр.

Обращает на себя внимание исключительно слабая полоса 3300 cm^{-1} и соответственно мощное плечо при $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ для поликацетамида, осажденного из раствора через иодный комплекс (рис. 1, 2). В спектре этого образца имеются и иные отличия от спектров α - и γ -форм. Кристаллические полосы 935 cm^{-1} и 965 cm^{-1} , характерные для α -формы, отсутствуют. Полосы амид-I и амид-II проявляются на всех спектрах, однако на спектре рис. 1, 2 интенсивность этих полос очень слаба (значительно слабее, чем у всех других образцов). Полоса 980 cm^{-1} , характерная для структуры гексагональной структуры, очень сильна в спектре этого образца (немного сильнее, чем в γ -форме) (рис. 1, 6). Полоса 3080 cm^{-1} , которая присутствует во всех спектрах и интерпретируется по [12] как обертон полосы амид-II, сдвигается в область 3100 cm^{-1} (рис. 1, 6, 6, 2). При той же частоте (3100 cm^{-1}) лежит поглощение и у мономерного лактама. Незначительный сдвиг наблюдается и у полос амид-I и амид-II по сравнению со спектром α -формы. Подобные смещения наблюдались в протеинах и объяснялись как результат перехода от неупорядоченной структуры (клубок) к упорядоченной (α -спираль) [13], а также в образцах поликацетамида, обработанных парами иода и раствором иода в сероуглероде [14].

Характерной особенностью образцов, осажденных из раствора, является увеличение числа водородных связей при прессовании. На рис. 2 показан спектр поликацетамида, осажденного из раствора через иодный комплекс и подвергнутого прессованию с KBr при давлении 250 kG/cm^2 . При сравнении рис. 2 с рис. 1, 2 видно, что поглощение при 3300 cm^{-1} существенно возрастает.

На основании этих данных можно заключить, что выделенный таким образом поликацетамид имеет наиболее неупорядоченную структуру из

всех известных образцов этого полимера в твердом состоянии. Такие образцы могут быть использованы в качестве «аморфных» эталонов при определении степени кристалличности по ИК-спектрам.

На рис. 3 показаны рентгенограммы пленки с отмытым иодом и образца, осажденного из раствора (соответствуют спектрам рис. 1, в и 1, г).

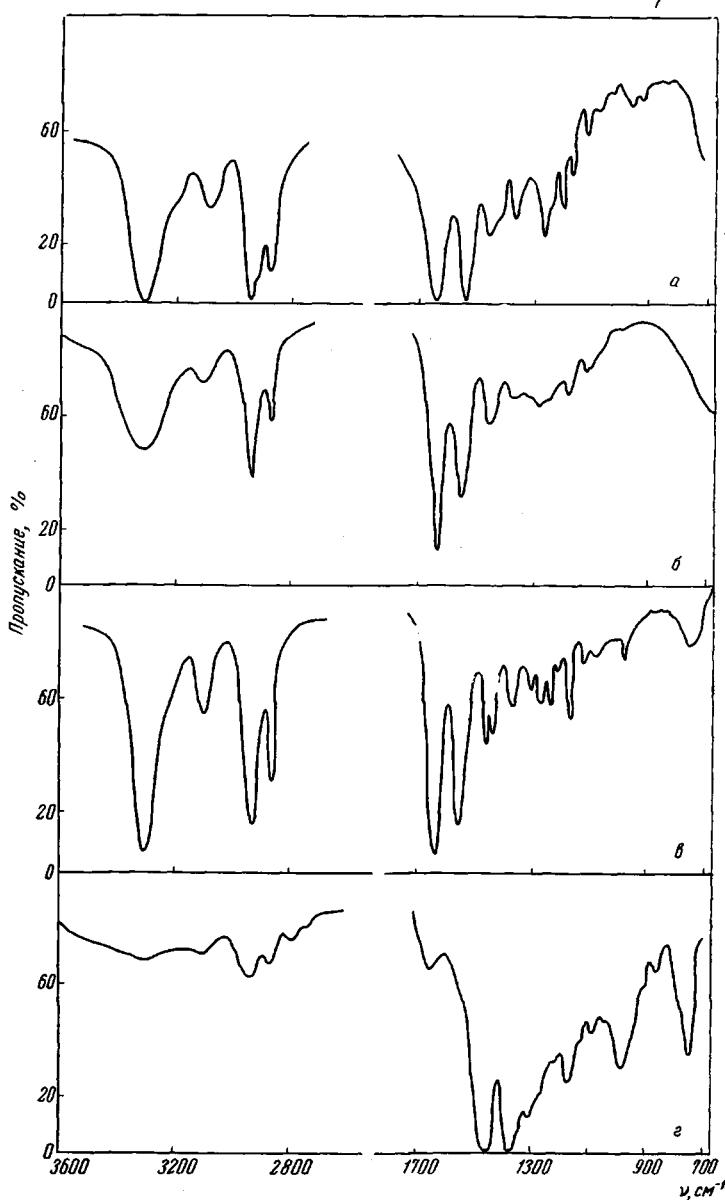


Рис. 1. ИК-спектры некоторых образцов поликацроамида:

а — пленка, осажденная из раствора в муравьиной кислоте (α -форма);
б — та же пленка, обработанная раствором I_2 в КІ; в — та же пленка
после разложения иодного комплекса; г — поликацроамид, осажденный
из раствора в виде иодного комплекса, с последующим разложением
комплекса

Рентгенограмма рис. 3, б имеет внешнее диффузное кольцо с $d \approx 4,2 \text{ \AA}$ и слабое внутреннее кольцо с $d \approx 8 \text{ \AA}$, соответствующее повторяющемуся мономерному звену. Эта рентгенограмма подобна рентгенограмме расплава [15, 16], однако из подобия дифракционных картин нельзя однозначно

заключить с подобии структур расплава и образца, дающего такую рентгенограмму. Подобную рентгенограмму можно приписать и смектической структуре. Что касается рентгенограммы рис. 3, а (пленка после удаления иода) (см. вклейку к стр. 798), то она свидетельствует о наличии гексагонально-нematicеской структуры. Тот факт, что при обработке пленки, содержащей α -форму, раствором иода в иодистом калии или в иодисто-водородной кислоте с последующим разложением комплекса не возникает «правильная» γ -форма, свидетельствует, по-видимому, об иной структуре иодного комплекса поликапроамида по сравнению с предложенной в работе [6], при использовании в качестве комплексообразователей иодидов различных щелочных металлов. Наличие сравнительно интенсивного поглощения при 3300 cm^{-1} на рис. 1, б

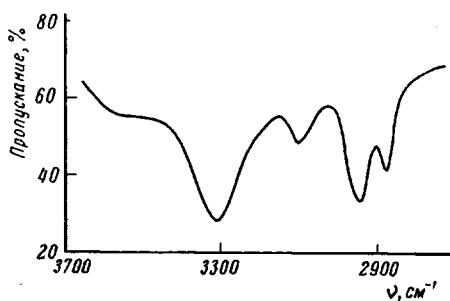


Рис. 2. ИК-спектр поликапроамида, осажденного из раствора через иодный комплекс и спрессованного с КВг под давлением 250 кГ/см² (область LiF)

можно предположительно объяснить образованием водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{I}$ в комплексе, причем водородной связью связаны ионы иода, в то время как иод в молекулярной форме координируется с кислородом карбонильных групп.

Выходы

1. Исследование структуры поликапроамида, осажденного из раствора в виде иодного комплекса, показало, что такой поликапроамид имеет незначительное число водородных связей и весьма неупорядоченную структуру.

2. Найдено, что в пленке, обработанной комплексообразователем (KI_3 или HI_3) и не содержащей иода, возникает нематически-гексагональная структура.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
26 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Reichle, A. Prietzschk, Angew. Chemie, **74**, 562, 1962.
2. Бодор, Галли, Калло, Химия и технол. полимеров, 1960, № 1, 13.
3. Ch. Ruscheg, V. Gröbe, H. Versäumer, Faserforsch. und Textiltechn., **12**, 214, 1961.
4. J. Tsuruta, H. Arimoto, K. Ishibashi, Chem. High Polymers Japan, **15**, 243, 1958.
5. H. Arimoto, J. Polymer Sci., **A2**, 2283, 1964; **A3**, 317, 1965.
6. J. Baldrian, Czechosl. Journal. of Physics, **15**, 838, 1965.
7. E. M. Bradbury, L. Brown, A. Elliot, D. A. D. Parry, Polymer, **6**, 465, 1965.
8. D. C. Vogelsang, J. Polymer Sci., **A1**, 1055, 1963.
9. J. Kinoschita, Makromolek. Chem., **33**, 1, 1959.
10. D. S. Trifan, J. F. Ferenz, J. Polymer Sci., **28**, 443, 1958.
11. A. Miyake, J. Polymer Sci., **44**, 223, 1960.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
13. F. Rybníkář, J. Burda, Faserforsch. und Textiltechn., **12**, 461, 1961.
14. J. Nasti, Text. Res. J., **29**, 763, 1959.
15. F. Sutherland, Dis. Faraday Soc., **9**, 274, 1950.
16. B. Schneider, P. Schmidt, O. Wichterle, Collect. Czechoslov. chem. Commun. **27**, 1749, 1962.