

УДК 541.64:539.2

**ПОЛИМОРФИЗМ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПРИ ОТЖИГЕ ПОЛИКАПРОАМИДА**

**Гойхман А.Ш., Кириченко В.И., Демченко С.С.,
Мацибора Н.П., Привалко В.П.**

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеновской дифракции исследована возможность γ - α -перехода при отжиге пленок поликапроамида, полученных формованием из расплава. Применили два варианта отжига: отжиг при 453К в течение различного времени и ступенчатый отжиг с повышением температуры отжига до 490К. В обоих вариантах отжига в образцах сохранялась гексагональная структура. Наличие двух пиков плавления на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии вплоть до высоких температур отжига и смещение положения на температурной оси пика плавления, соответствующего α -форме, в область высоких температур с переходом через температуру плавления γ -формы, так же как и сохранение дифракционных признаков гексагональной модификации, рассматриваются как следствие наличия кристаллитов γ -формы двух типов: решетка слоевого типа, построенная из складчатых цепей, которая способна переходить в α -форму, и решетка с пространственной сеткой водородных связей, построенная подобно кристаллам из выпрямленных цепей, которая плавится без перехода в α -форму.

Кристаллизация и плавление поликапроамида (ПКА) тесно связаны с его полиморфизмом. История исследований кристаллической структуры ПКА насчитывает около 40 лет, тем не менее в вопросе о числе его полиморфных модификаций и тонких деталях их строения нет полной ясности.

Стабильной кристаллической модификацией считается α -форма, хотя полученная из нее обработкой иодом γ -форма также оказывается устойчивой к отжигу. Детальное исследование структуры обеих форм проводилось в работах [1-7]. Сводки данных по предложенным до настоящего времени структурам этих форм можно найти в обзора [8, 9].

У большинства реальных объектов, полученных при быстром охлаждении расплава, например в волокнах, сформованных в воздушную среду, образуется еще одна псевдогексагональная модификация, обозначаемая как γ^* -форма [6]. В более ранних работах эту модификацию обозначали как β -форму [1, 10] или как смектическую или нематическую гексагональную структуру [11]. γ^* -форма легко переходит при отжиге выше 423К или при ориентации в α -форму. В отличие от правильной γ -формы она термодинамически нестабильна и не может быть доведена до плавления без перехода в α -форму.

Если в отношении структуры α -формы различные авторы дают согласованную картину [4, 7], то предложения о структуре γ -формы весьма противоречивы. По данным Аrimoto и сотр. [2], Брэдбери и сотр. [3], γ -форма имеет слоевую структуру с водородосвязанными молекулами, лежащими в слоях, составленных из параллельных цепей. Направление цепей в соседних слоях антипараллельное [2] или статистическое [3]. Принципиально иная структура предложена Фогельзангом [4]. В этой модели γ -формы все цепи в пределах кристаллической области являются параллельными, а водородные связи образуют пространственную сетку. Хотя имеются экспериментальные факты, подтверждающие возможность существования такой структуры [12], в настоящее время большинство авторов склоняется к слоевому, а не к сетчатому варианту водородных связей в кристаллах γ -формы.

Паркером и Линдемайером [13] высказана наиболее общая концепция полиморфизма ПКА. Авторы считают все кристаллические модификации ПКА слоевыми решетками, отличающимися лишь параллельным или антипараллельным типом агрегации цепей внутри слоя. Слой удерживается сеткой водородных связей. В случае формирования слоя из параллельных цепей водородные связи могут образовываться лишь путем последовательных поворотов амидных групп из плоскости слоя, что приводит к скручиванию цепи и, следовательно, к укороченному значению периода идентичности вдоль оси цепи в γ -форме. Особенностью структур с антипараллельной (α -форма) и параллельной (γ -форма) укладкой цепей внутри слоя является то, что они энергетически равнозначны, так как различия в энергии водородных связей компенсируются взаимодействием метиленовых групп. Обе формы оказываются, таким образом, стабильными, а метастабильной является псевдогексагональная структура, в которой возможны, очевидно, оба типа водородных связей и которая легко переходит в одну из стабильных форм или в обе одновременно. Такая ситуация является уникальной, с точки зрения теории фазовых равновесий, так как при существовании двух равновесных кристаллических форм в такой однокомпонентной системе правило фаз Гиббса оказывается нарушенным.

Хотя подход Паркера и Линдемайера является весьма гибким и физичным, тем не менее он не снимает всех противоречий, связанных с полиморфизмом ПКА, в частности с возможностью $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -переходов. Главным из нерешенных вопросов является вопрос о возможности или невозможности $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -переходов без плавления и об истинной структуре γ -формы.

Из опубликованных до настоящего времени работ следует, что устойчивость к переходу одной модификации в другую зависит от режима получения: температуры кристаллизации и скорости охлаждения расплава [6, 14], наличия механических напряжений [15, 16] и химической обработки [14, 17]. Наблюдали по меньшей мере три кристаллические формы (γ^* , γ , α), способность которых к взаимным переходам различна. α -Форма и γ -форма считаются стабильными и энергетически равнозначными, а метастабильной является γ^* -форма, которая переходит в одну из стабильных форм или в обе одновременно [13, 18, 19]. Сведения о $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -переходах при отжиге, имеющиеся в литературе [5, 14, 17, 20–23], противоречивы даже в работах одних и тех же авторов. Возможность $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода без плавления показана в работах [14, 20, 22, 23], в то время как в работах [6, 16, 17] утверждается, что $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -переходы не могут быть вызваны термической обработкой, так как эти две формы довольно устойчивы до тех пор, пока водородные связи не разрушаются плавлением, механической или химической обработками. Обсуждается также возможность одновременных переходов термически нестабильной γ -формы в стабильные формы α и γ без перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ [19].

Интересно отметить, что в литературе отсутствуют указания о надежных значениях температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода. Согласно работе [14], значение температуры, соответствующей $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходу, равно 496К. В этой же работе показано, что температура плавления γ -формы, полученной обработкой иодом α -формы образца ПКА, равна 488К, т. е. ниже температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода. По другим данным, температура $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода выше 573К, т. е. намного выше температуры плавления α -формы кристаллов [16].

В настоящей работе рассматриваются структурные превращения при отжиге для препаратов ПКА, в которых гексагональная структура возникает в результате режима кристаллизации (т. е. γ -форма, образующаяся при химической обработке или кристаллизации в поле механических сил, не рассматривается).

Вопрос, который ставится в настоящей работе, можно сформулировать следующим образом: возможен ли полный переход гексагональной структуры в моноклинную при отжиге образцов, в которых гексагональная структура получена путем охлаждения расплава ПКА.

Исследовали поликарбонатные пленки толщиной $1,5 \cdot 10^{-5} - 20,0 \cdot 10^{-5}$ м, полученные методом экструзии расплава через щелевую головку. Использовали ПКА с молекулярной массой $M_n = 17,5 \cdot 10^3$. Исходные пленки были получены в режиме быстрого охлаждения (формованием в воду с температурой 293К). Полученные таким образом пленки промывали этиловым спиртом, высушивали при температуре 343К и подвергали затем различным термическим обработкам в атмосфере азота, содержащего не более 0,0005% кислорода. Пленки ПКА подвергали различным вариантам отжига: отжиг при температуре 453К в течение различного времени (от 10 до 100 ч); «ступенчатый» отжиг при различных (453–490К) температурах при постоянной продолжительности 25 ч. Смысл этой процедуры состоит в том, чтобы подвергать высокотемпературным воздействиям препараты ПКА, в которых низкотемпературные переходы уже прошли. Более детально этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Отожженные образцы пленок и исходные пленки ПКА исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2). Термограммы получали при скорости нагревания 12,5 град./мин. Навеску препарата $0,5 \cdot 10^{-5} - 10^{-5}$ кг взвешивали с точностью до $0,1 \cdot 10^{-6}$ кг. Навеску ПКА, заключенную в алюминиевую капсулу, обрабатывали в токе свободного от кислорода азота. Пустые алюминиевые капсулы использовали в качестве эталонных образцов. Температурную шкалу прибора калибровали по точкам плавления рафинированной безводной кислоты и сверхчистых металлов: индия, олова и цинка.

Эти же препараты ПКА исследовали рентгенографическим методом. Съемки рентгенограмм осуществляли в камере с плоской кассетой, излучение $Cu K\alpha$, Ni-фильтр. Дифрактометрические кривые записывали на дифрактометре ДРОН-2 в режиме непрерывной регистрации (скорость движения счетчика 1 град./мин) или в режиме автоматического сканирования.

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для образцов ПКА, подвергнутых отжигу при температуре 453К в течение различного времени, приведены на рис. 1. Термограмма исходной пленки имела один эндотермический пик плавления, соответствующий температуре 490К, с плечом в низкотемпературной ветви кривой плавления (при ~ 480 К). После отжига в течение 10 ч появлялись два новых эндотермических пика (рис. 1, кривая 2), соответствовавших температурам 472 и 480К. При увеличении продолжительности отжига на термограммах оставалось два пика, один из которых локализован при постоянной температуре 492К, а второй пик изменял свое положение со временем отжига, сдвигаясь в сторону более высоких температур (от 472 до 481К). При этом происходило перераспределение площадей между этими пиками: площадь под низкотемпературным максимумом возрастала при одновременном уменьшении площади высокотемпературного максимума с увеличением продолжительности отжига. Очевидно, такое изменение кривых ДСК связано с существованием при температуре отжига 453К двух кристаллических фаз, плавящихся независимо,— каждая при своей температуре. Появление второй кристаллической фазы подтвердили и исследования дифракции рентгеновых лучей (рис. 2 и 3). У отожженных образцов появлялись интерференции, характерные для моноклинной α -формы, между которыми сохранялась интерференция при $2\theta = 21,5^\circ$, характерная для гексагональных модификаций поликарбоната. То, что зародыши моноклинной структуры имелись уже в исходной пленке, подтвердил анализ профиля дифракционной кривой исходного образца (рис. 3, кривая 1). У этого образца преобладала гексагональная структура, однако как в области больших, так и в области меньших углов на дифракционной кривой имелись рефлексы в виде плеча, что свидетельствовало о наличии небольшого количества кристаллитов α -модификации.

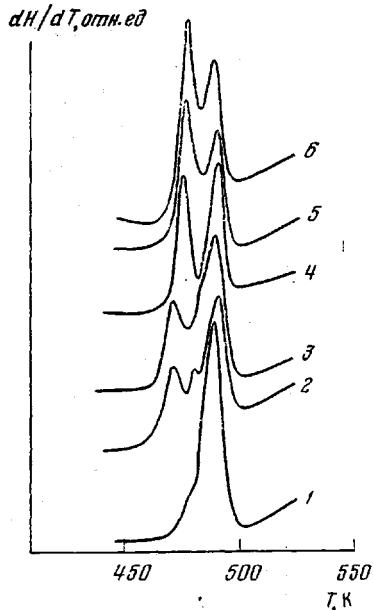


Рис. 1. Кривые ДСК исходного образца ПКА (1) и образцов ПКА, отожженных при 453К в течение 10 (2), 20 (3), 50 (4), 75 (5) и 100 ч (6)

Возвращаясь к кривым ДСК, отметим, что низкотемпературный максимум, изменяющий свое положение на температурной оси от 472 до 481 К, должен быть приписан появляющейся при отжиге кристаллической фазе с моноклинной структурой. Можно полагать, что положение на температурной оси пика, соответствующего этой структуре, при более низких температурах и смещение его в сторону более высоких температур в процессе отжига связано с несовершенством и малыми размерами этих кристаллитов и с улучшением их порядка в процессе отжига.

Приведенные факты не дают пока оснований утверждать, что гексаго-

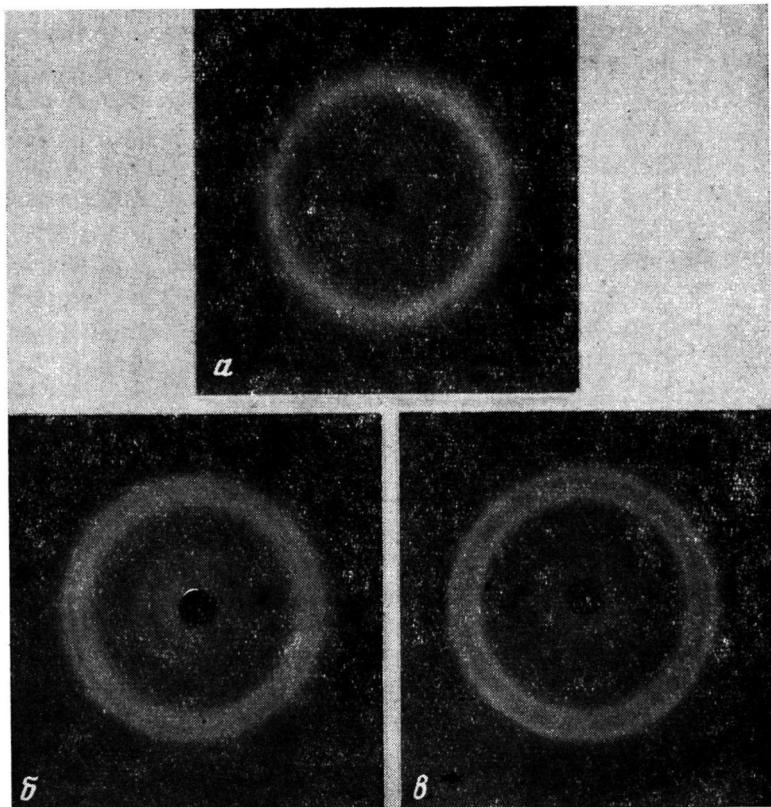


Рис. 2. Рентгенограммы исходной пленки ПКА (a) и его образцов, отожженных при 453 К в течение 20 (б) и 75 ч (в)

нальная форма переходит при отжиге в моноклинную, так как и дифрактометрические и данные ДСК могут быть обусловлены развитием кристаллитов моноклинной формы из имеющихся зародышей.

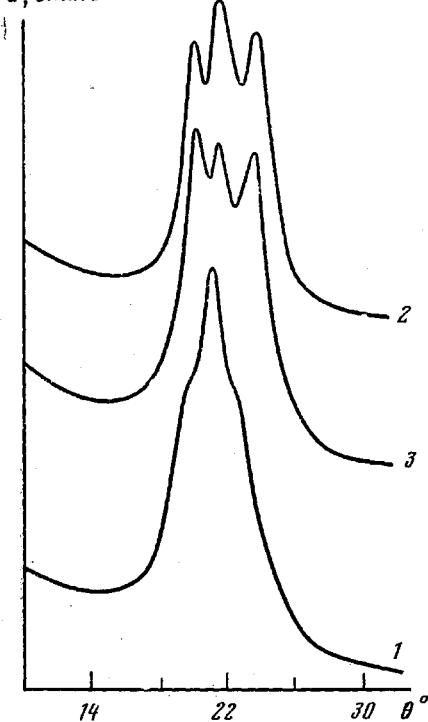
Рассмотрим теперь кривые ДСК образцов ПКА, подвергнутых отжигу при различных температурах. Техника проведения отжига в этих опытах выбрана такой, чтобы на отжиг при повышенной температуре поступал образец, который уже отожжен при более низкой температуре. Иначе говоря, повышение температуры до значения на последующей стадии отжига начиналось непосредственно от значения ее на предыдущей стадии отжига. Смысл такого отжига заключается в том, чтобы выявить те переходы, которые характерны для выбранной температуры отжига. Если в препарате ПКА имеются кристаллы гексагональных модификаций, обладающие различной стабильностью (например, формы γ^* и γ), то при таком варианте отжига можно разделить процессы их превращения в другую кристаллическую модификацию, т. е. можно избежать наложения переходов в одном образце и изучать их раздельно друг от друга. В каждом образце при более высокой температуре «выживает» и совершенствуется более устойчивая из гексагональных модификаций. Важно отметить, что

такой ступенчатый механизм отжига позволяет применять более высокие температуры обработки, чем это допускает исходный образец (максимальная достигнутая температура отжига составила 490К).

Кривые ДСК и дифрактограммы образцов, отожженных ступенчато при разных температурах, приведены на рис. 4 и 5. Наличие двух пиков плавления четко обозначено только при температуре отжига 453К (рис. 4, кривая 2). Уже при температуре отжига 473К остается лишь один пик с плечом на низкотемпературной ветви, положение которого на температурной оси является промежуточным между положениями двух максимумов на кривой 2 рис. 4. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к смещению этого пика в область более высоких температур (до 498К, рис. 4, кривая 6) и к отчетливому проявлению плеча на низкотемпературной ветви кривой плавления. Положение плеча (рис. 4, кривая 5) соответствует 492К.

На дифрактограммах образцов, отожженных при различных тем-

Рис. 3



$dH/dT, \text{отн.ед}$

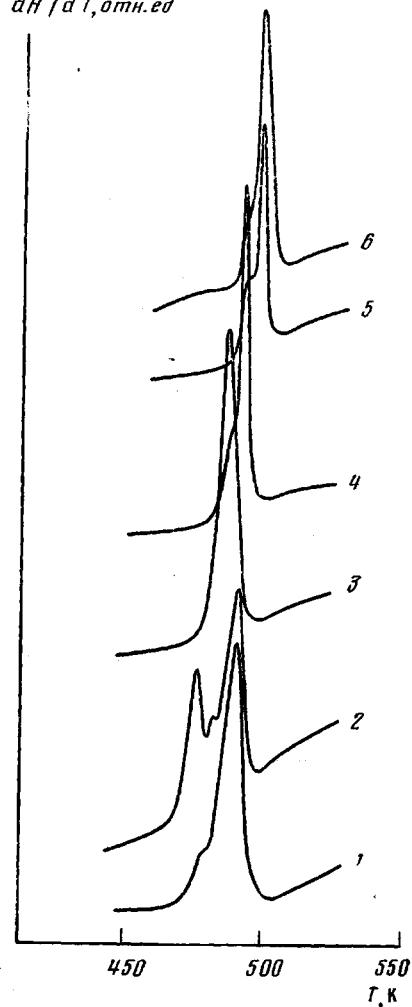


Рис. 4

Рис. 3. Дифрактограммы исходной пленки ПКА (1) и его образцов, отожженных при 453К в течение 20 (2) и 75 ч (3)

Рис. 4. Кривые ДСК исходной пленки ПКА (1) и его образцов, отожженных в течение 25 ч при 453 (2), 473 (3), 478 (4), 485 (5) и 490К (6) (ступенчатый отжиг)

пературах (рис. 5) видны три дифракционных пика, соответствующие наличию двух кристаллических форм при температурах отжига вплоть до самой высокой. С ростом этой температуры интенсивность рефлекса от гексагональной структуры убывает и при 490К наблюдается только в виде искажения профиля дифракционного максимума (200) α -формы.

Наличие дифракционных признаков смеси двух модификаций кристаллитов и соответствующих им пиков плавления на кривых ДСК, с одной

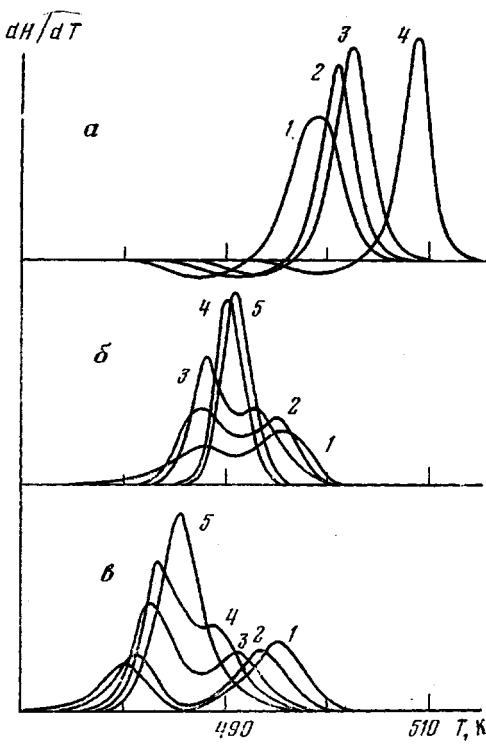
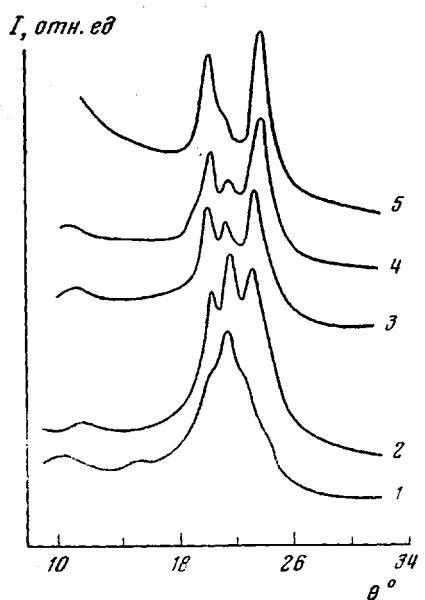


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Дифрактограммы исходной пленки ПКА (1) и его образцов, отожженных в течение 25 ч при 453 (2), 478 (3), 485 (4) и 490К (5) (стушенчатый отжиг)

Рис. 6. Кривые плавления образцов ПКА, полученных при разных условиях отжига.

a: 490К; 25 ч; скорость нагревания 1,56 (1), 6,3 (2), 12,5 (3) и 50 град/мин (4).

b: 473К; 25 ч; скорость нагревания 1,56 (1), 3,2 (2), 6,3 (3), 12,5 (4) и 25,0 град/мин (5).

c: 453К; 75 ч; скорость нагревания 1,56 (1), 3,2 (2), 12,5 (3), 25,0 (4) и 50,0 град/мин (5)

стороны, и изменение характера кривых плавления различных образцов ПКА со скоростью нагревания, показанное на рис. 6,— с другой, свидетельствуют о том, что мультиплетная структура кривой плавления ПКА имеет не кинетическое, а структурное происхождение. Смещение пика плавления, соответствующего гексагональной структуре, в сторону высоких температур при снижении скорости нагревания свидетельствует в пользу реорганизации кристаллитов в твердом состоянии, в то время как смещение пика плавления, соответствующего моноклинной структуре, в сторону высоких температур при повышении скорости нагревания свидетельствует о перегреве кристаллов стабильной моноклинной модификации. Наблюдаемое смещение и слияние пиков плавления, соответствующих моноклинной и гексагональной модификациям, при повышении скорости нагревания имеет кинетический характер.

Поведение кривых ДСК образцов ПКА, отожженных при различных температурах, можно трактовать как результат слияния эндотермических максимумов при некоторых температурах отжига (473, 478 и 485К). Кривые 3, 4 и 5 на рис. 4 являются, таким образом, результатом наложения (при скорости нагревания 12,5 град/мин) эндотермических пиков при локализации на температурной оси одного из них (при 492К) и смещении другого в область более высоких температур. После отжига при температуре 485К смещение становится таким большим, что максимумы снова разделяются и меняются местами, т. е. низкотемпературный максимум становится высокотемпературным (рис. 4, кривая 5).

Приведенный экспериментальный материал позволяет установить два основных факта: существование гексагональной структуры вплоть до самой высокой из использованных температур отжига (490К), наличие двух

ников плавления у образцов, отожженных при высоких температурах, например при 485К, и смещение при отжиге положения на температурной оси пика плавления, соответствующего α -форме, в область высоких температур с переходом через температуру плавления гексагональной модификации ПКА.

Поведение гексагональной структуры при последующем отжиге (при $T_o > 453\text{K}$) носит сложный характер: она переходит в α -форму, но лишь частично, даже при $T_o = 485\text{K}$ она имеет свой пик плавления и искажает дифракционную кривую при $2\theta = 21.5^\circ$, соответствующую температуре отжига $T_o = 490\text{K}$ (рис. 4, кривая 5; рис. 5, кривая 5). Создается впечатление, что в образце имеются кристаллиты гексагональной модификации, способные и не способные к превращению. Факт сохранения части кристаллитов гексагональной структуры до самых высоких температур отжига и после перехода пика плавления α -формы через температуру плавления гексагональной структуры не может трактоваться с позиции наличия в образце кристаллов разной степени дефектности, так как режим ступенчатого отжига исключает сохранение кристаллитов с дефектами после нескольких ступеней отжига. По-видимому, такое различие в устойчивости к отжигу кристаллитов гексагональной модификации связано с глубокими различиями в их структуре. Очевидно, что гексагональная структура, превращающаяся при отжиге в α -форму, в соответствии с существующей терминологией [6, 19] может быть отнесена к γ^* -форме; гексагональная структура, которая оказывается устойчивой при температурах отжига выше 453К, является γ -формой.

Как уже указывалось выше, одним из альтернативных предложений структуры γ -формы является модель Фогельзанга [4]. В этой модели отсутствуют слои с водородосвязанными молекулами и все цепи в пределах кристаллической области параллельны. Если принять во внимание тот факт, что мономерное звено имеет «голову» и «хвост», то ясно, что структура без антипараллельных цепей в решетке исключает наличие складок и соответственно складчатых плоскостей, т. е. кристаллы γ -формы ПКА по Фогельзангу являются кристаллами с вытянутыми цепями. Если принять, что при кристаллизации из расплава статистически могут возникать области с прямой агрегацией параллельных цепей наряду с обычными складчатыми кристаллитами, то в образце окажутся кристаллиты γ -формы двух этих типов. Они имеют сходные рентгенодифракционные картины и, по-видимому, равнозначны энергетически.

Существование кристаллитов двух таких типов является проявлением особого вида полиморфизма — топоморфизма, присущего исключительно высокомолекулярным соединениям. Чтобы не вносить путаницу в номенклатуру полиморфных модификаций ПКА, мы сохраним за структурой по Фогельзангу то же обозначение γ -формы. Совершенно очевидно, что такая структура не может быть переведена в структуру с антипараллельными цепями без полного разрушения ее кристаллической решетки.

Для теории фазовых равновесий является, безусловно, неприемлемым наличие двух точек плавления в однокомпонентной системе. На нарушение правила фаз в ПКА впервые указали Паркер и Линденмайер [13], которые предложили рассматривать ПКА как поликомпонентную систему, где роль компонент играют фракции с различной молекулярной массой. Таким образом, предлагается связать каждую кристаллическую модификацию с определенной молекулярной массой. Однако известно, что из одного и того же образца ПКА можно получить или только α -форму, или только γ -форму, как, например, при переходе, индуцированном обработкой иодом. Итак, предложение о поликомпонентности должно быть отвергнуто.

Очевидно, переход γ -формы Фогельзанга в структуру с антипараллельными цепями затруднен кинетическими и стерическими факторами (действительно, для перехода в α -форму необходимо провести инверсию направлений по крайней мере половины цепей, идущих через кристалл γ -формы, что связано с преодолением громадного потенциального барьера). Таким образом, нарушение правила фаз Гиббса кажущееся, так как такую структуру нельзя считать термодинамически равновесной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Holmes D. R., Bunn C. W., Smith D. J. J. Polymer Sci., 1955, v. 17, № 1, p. 159.
2. Arimoto H., Ishibashi M., Hirai M., Chatani Y. J. Polymer Sci., 1965, v. 3, № 1, p. 317.
3. Bradbury E. M., Brown L., Elliott A., Parry D. A. D. Polymer, 1965, v. 6, № 9, p. 465.
4. Vogelsoong D. C. J. Polymer Sci. A-1, 1963, v. 1, № 3, p. 1055.
5. Illers K.-H., Haberkorn H. Makromolek. Chem., 1971, B. 142, № 1, S. 31.
6. Illers K.-H., Haberkorn H., Simak P. Makromolek. Chem., 1972, B. 158, № 1, S. 285.
7. Malta V., Cojazzi G., Fichera A., Ajo D., Zanetti R. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 8, p. 765.
8. Кеиклис А. В., Мачюлис А. Н. В кн.: Полимерные материалы и их исследование (Материалы XI Респ. науч.-техн. конференции). Каунас, 1969, с. 187.
9. Гойхман А. Ш., Носов М. П. В кн.: Полиамидные волокна. М.: Химия, 1976, с. 162.
10. Ziabicki A. Kolloid-Z., 1959, B. 167, № 2, S. 132.
11. Ruscher Ch., Grobe V., Versäumer H. Faserforsch. und Textiltechn., 1961, B. 12, № 5, S. 214.
12. Гойхман А. Ш., Осокин Г. А., Конкин А. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1642.
13. Parker J. P., Lindenmeyer P. H. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 3, p. 821.
14. Weigel P., Hirte R., Ruscher Ch. Faserforsch. und Textiltech., 1974, B. 24, № 5, S. 198.
15. Miyasaka K., Makishima K. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 12, p. 3017.
16. Miyasaka K., Ishikawa K. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 7, p. 1317.
17. Abu-Isa I. J. Polymer Sci. A-1, 1974, v. 9, № 1, p. 199.
18. Simak P. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 10, S. 2927.
19. Illers K.-H. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, № 2, S. 497.
20. Kyotani M., Mitsuhashi Sh. Kobunshi Kagaky, 1971, v. 28, № 311, p. 211.
21. Kawaguchi T., Yoshizaki O., Nagai E. Kobunshi Kagaky, 1963, v. 20, № 218, p. 337.
22. Illers K.-H., Haberkorn H. Nuova Chim., 1973, v. 49, № 5, p. 89.
23. Gurato G., Fichera A., Grandi F. Z., Zanetti R., Canal P. Makromolek. Chem., 1974, B. 175, № 3, S. 953.

Киевский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского и проектного института
искусственного волокна
Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
28.VII.1980

POLYMORPHISM AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF POLYCAPROAMIDE UNDER ANNEALING

Goikhman A. Sh., Kiritchenko V. I., Demtchenko S. S.,
Matsibora N. P., Privalko V. P.

Summary

The possibility of $\gamma \rightarrow \alpha$ -transition under annealing of polycaproamide films obtained from melt has been studied by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction methods. Two types of annealing were used: annealing at 453K of various duration and stepwise annealing with enhancing of temperature up to 490K. For both cases the hexagonal structure of samples was remained. The presence of two melting peaks on the DSC curves up to high annealing temperatures and the displacement of the melting peak corresponding to α -modification into high temperatures range with transition through the melting point of γ -modification as well as remaining of diffractional criteria of hexagonal modification point out the presence of two types of crystallites of γ -modification. These are: the lattice of layer type built from folded chains being capable to transform into α -modification, and the lattice with the three-dimensional network of hydrogen bonds built analogous to the crystals consisting of extended chains which melts without transition into α -modification.