

УДК 541.64:539.2

ТЕПЛОВОЕ РАСПРОШИРЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПОЛИАМИДОВ

Казарян Л. Г., Зезина Л. А., Павлов Н. Н.

Методом рентгеноструктурного анализа изучена термодинамика кристаллической решетки изотропных образцов полиамидов: полигексаадипамида, поликарбоната, полигексасебацинамида, полидодеканамида. Показано, что изменение параметров решетки с повышением температуры носит нелинейный характер. Точки изломов на дилатометрических кривых наблюдаются при 100–120 и 180–200°. В первой области температур начинается интенсивный разрыв водородных связей в кристаллической решетке, во второй происходит фазовый переход в гексагональную структуру.

К настоящему времени в результате изучения поведения полимеров при высоких температурах установлено, что в них при повышении температуры происходят обратимые и необратимые изменения структуры. Необратимые изменения связаны с установлением равновесной структуры. Эти изменения существенно не влияют на свойства полимеров при длительной эксплуатации при высоких температурах, их можно избежать путем предварительного отжига. Обратимые изменения структуры [1–3] при повышении температуры весьма принципиальны, поскольку их устранить невозможно.

В настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа изучена термодинамика кристаллической решетки четырех алифатических полиамидов: полигексаадипамида (ПА-66), поликарбоната (ПА-6), полигексасебацинамида (ПА-610) и полидодеканамида (ПА-12). Выбор данного ряда полимеров продиктован тем, что эти полиамиды находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Для структурных исследований важно, что в указанном ряду с увеличением числа метиленовых групп уменьшается концентрация амидных групп. В табл. 1 приведен параметр p , представляющий собой отношение числа метиленовых групп к числу амидных в мономерном звене. Первые два полимера имеют одну и ту же концентрацию метиленовых групп, но в разной последовательности: $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-)$ в ПА-66 и $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-)$ в ПА-6. В ПА-610 концентрация метиленовых групп больше $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-)$, а в ПА-12 на 11 метиленовых групп приходится одна амидная группа $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-)$.

Таблица 1

Температуры структурных переходов в полиамидах в процессе первичного и вторичного нагревания

Полимер	p	δ_{200} , рад	$K, \%$	$T^\circ_{\text{вс}}$	$T^\circ_{\alpha \rightarrow \gamma}$	δ_{200} , рад	$K, \%$	$T^\circ_{\text{вс}}$	$T^\circ_{\alpha \rightarrow \gamma}$	$T^\circ_{\text{пл}}$
		при первом цикле нагревания								
ПА-66	5	0,019	55	100	160	0,018	60	100	180	265
ПА-6	5	0,026	50	60	140	0,021	60	120	200	215
ПА-610	7	0,026	45	80	120	0,016	55	110	180	220
ПА-12	11	0,015	40	90	—	0,014	53	100	—	180

Рентгеновские спектры снимали на дифрактометре ДРОН-1 на медном излучении с никелевым фильтром в высокотемпературной камере. При данной температуре образцы выдерживали 20 мин, точность поддержания температуры $\pm 2^\circ$. Рентгеновские спектры записывали при скорости сканирования 0,5 град/мин. Цикл нагревания осуществляли обычно до температур, лежащих на несколько градусов ниже температуры плавления (через каждые 20°), затем образец медленно охлаждали до комнатной температуры и цикл нагревания повторяли снова.

Образцы для исследования представляли собой литьевые лопатки, тип V, ГОСТ 11262-80. Методом фотографической съемки проверяли отсутствие ориентации полимерных цепей. Разделение рефлексов 200, 020, 220 проводили по методике [8].

Известно, что полиамиды в зависимости от условий кристаллизации с образованием высокоупорядоченной структуры α -модификации и разупорядоченной структуры γ -модификации. Анализ кристаллографических данных [4, 6] изученных полимеров показывает, что в первых трех полимерах, характеризуемых разной кристаллографией (в ПА-6 пространственная решетка моноклинной сингонии, в ПА-66 и ПА-610 – триклинной сингонии), экваториальная решетка центров цепей одинакова. В результате на рентгенограмме неориентированных полимеров наблюдаются два рефлекса, соответствующие моноклинной решетке центров цепей. Первый рефлекс фиксируется в области углов дифракции $20^\circ 30'$, второй – в области 24° . Первый рефлекс соответствует отражению серии плоскостей, перпендикулярных оси a , и это межплоскостное расстояние обозначено d_{200} . Второй рефлекс представляет собой дифракцию на двух сериях плоскостей, перпендикулярных оси b и диагональному направлению ab , и соответствующие межплоскостные расстояния обозначены d_{020} и d_{220} . (Эти индексы могут зависеть от того, какая ось в ячейке взята за ось c . Во всех случаях принято, что ось b не является осью полимерной цепи). Гексагональная модификация всех полиамидов одинакова и характеризуется на рентгенограмме одним широким рефлексом под углом дифракции $21^\circ 30'$. Рентгенограмма ПА-12 также характеризуется одним рефлексом в области углов $21^\circ 30'$, решетка этого полимера моноклинной сингонии, но близость параметров $a/2$ и b и угла моноклинности к 120° приводит к тому, что решетка оказывается псевдогексагональной.

В работах [4, 5, 7] было показано, что в кристаллической решетке поликарбамида при повышении температуры наблюдается анизотропия теплового колебания и при температурах, близких к температуре плавления, в полимере устанавливается гексагональная структура. В настоящем исследовании была поставлена задача более подробного изучения динамики кристаллической решетки полиамидов во всем температурном интервале от комнатной до температуры плавления.

На рис. 1 приведены кривые дифракции рентгеновых лучей для ПА-66, записанные во втором цикле повышения температуры (аналогичные кривые были получены для ПА-6 и ПА-610). На этой серии дифрактограмм четко прослеживаются наиболее общие закономерности теплофизики кристаллической решетки полиамидов. С повышением температуры рефлекс 200 сдвигается в сторону больших углов дифракции, рефлексы 020 и 220 – в сторону меньших. Постепенно разница в углах дифракции сокращается до того, что оба рефлекса сливаются в один, и внешне рентгенограмма из характерной для моноклинной сингонии приобретает вид, характерный для гексагональной сингонии. Таким образом, с повышением температуры межплоскостное расстояние вдоль оси a , вдоль направления водородных связей уменьшается, а межплоскостные расстояния вдоль оси b и вдоль диагонального направления ab , вдоль направлений, по которым существует ван-дер-ваальсовое взаимодействие, увеличиваются. Такая анизотропия теплового расширения характерна для структур «слоистого» типа. При равенстве межцепных расстояний вдоль оси a и b в полимере устанавливается гексагональная структура.

На рис. 2 представлены температурные зависимости межплоскостных расстояний изученных полимеров, полученные в двух циклах повышения температуры – первичного и вторичного нагревания. В зависимости от режимов литья ПА-6 можно получить образцы с чисто α -моноклинной структурой и со смешанной α -моноклинной и γ -гексагональной структу-

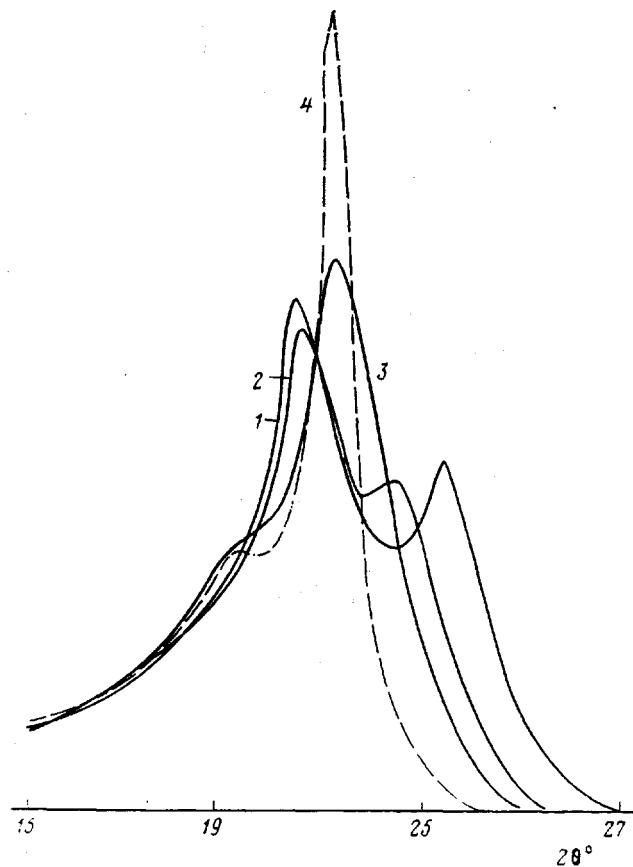


Рис. 1. Дифракционные кривые Па-66 при 20 (1), 120 (2), 160 (3) и 200° (4)

рами [9]. На рис. 2, а приведены данные для этих двух образцов ПА-6. Из рис. 2, а – в следует: температурный коэффициент рефлекса d_{200} отрицательный, рефлекса $d_{020,220}$ – положительный; при температурах, близких к плавлению, в структуре устанавливается гексагональная модификация; температурные зависимости межплоскостных расстояний носят нелинейный характер, есть точка перегиба, после которой интенсивность наступления ротационного беспорядка резко возрастает; температуры точки перегиба и фазового перехода зависят от степени совершенства исходной структуры и с ростом упорядоченности структуры сдвигаются в сторону более высоких температур.

Следует обратить особое внимание на нелинейность коэффициентов теплового расширения. Вообще нельзя ожидать, что функция свойства вещества от температуры должна быть линейной. В дилатометрии полимеров [10], как правило, получается очень сложная зависимость изменения размеров или объема от температуры. Однако для упрощения этой зависимости ее часто аппроксимируют двумя или тремя линейными функциями и указывают точки изломов, которые на истинных кривых являются точками резкого изменения ее производной. Такая обработка результатов была проведена для всех кривых рис. 2. Примером могут служить данные для ПА-6, приведенные на рис. 3. Для исходного образца (первый цикл) точка излома расположена в области 60°, для отожженного образца (второй цикл) – в области 120°. До этой температуры межплоскостное расстояние d_{200} (направление водородных связей) практически не меняется, его уменьшение наблюдается выше этой температуры. Следовательно, температуру 120° можно считать температурой начала разрыва водородных связей в структуре, что должно привести к резкому уменьшению жесткости кристаллической решетки. Такие же соображения высказыва-

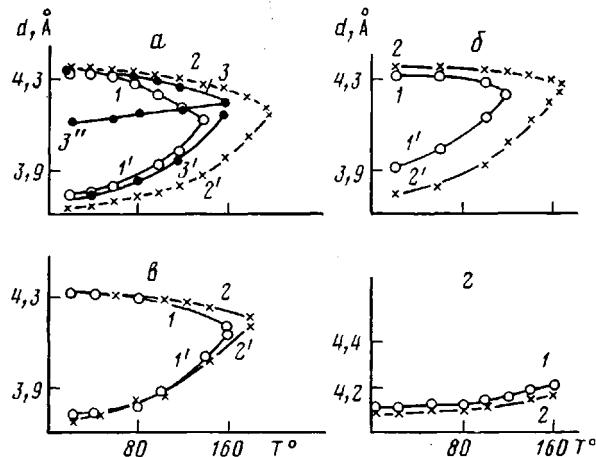


Рис. 2. Изменения межплоскостных расстояний 200 (1, 2) и 020 (1', 2') в первом (1, 1') и во втором циклах нагревания (2, 2') для ПА-6 (а), ПА-610 (б), ПА-66 (в) и ПА-12 (г). Кривые 3-3'' получены в цикле I для образца ПА-6, характеризуемого смешанной структурой α - и γ -формы

лись в работе [11] при изучении поликаапролактама методом ИК-спектроскопии.

В табл. 1 для всех изученных полимеров приведены значения температуры, при которой начинается разрыв водородных связей в кристаллической решетке, T_{rc} . Эти значения зависят от степени совершенства структуры полимера. Известно [12], что в рентгеноструктурном анализе полуширина рефлекса обратно пропорциональна размеру кристаллита и прямо пропорциональна дефектности структуры, причем при отсутствии второго порядка отражения разделить друг от друга влияние этих двух факторов на полуширину рефлекса невозможно. Поэтому в качестве критерия совершенства структуры были взяты два параметра: степень кристалличности K и полуширина рефлекса δ под углом отражения $2\theta=20^\circ 30'$ (при ее оценке принимался во внимание вклад интенсивности аморфной фазы). Данные табл. 1 свидетельствуют, что при переходе от первого цикла ко второму увеличивается степень кристалличности и уменьшается полуширина рефлекса 200, т. е. растет степень совершенства кристаллической структуры, и при этом повышается температура начала разрыва водородных связей.

Анализ данных, полученных во втором цикле нагревания, показывает, что независимо от доли амидных групп в цепи для всех полиамидов температура разрыва водородных связей лежит в области 100–120°. Со степенью совершенства структуры растет также и температура фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехода. В то же время для всех отожженных полиамидов этот переход наблюдается при 180–200°. Очень интересна кривая температурной зависимости рефлекса 200 для ПА-12: это две четкие линейные зависимости с резким изломом при 100°. Линейность, по-видимому, связана с псевдогексагональностью элементарной ячейки ($d_{200}=d_{020}=d_{220}$), но наличие точки излома свидетельствует о том, что в структуре полимера есть строго фиксированные водородные связи.

Таким образом, температура 180° является как бы предельной температурой существования трехмерно упорядоченной кристаллической структуры полиамидов. В ПА-12 при этой температуре начинается плавление, в остальных полиамидах (с меньшим числом групп CH_2) устанавливается гексагональная структура, которая при понижении температуры обратимо переходит в моноклинную. Высокотемпературная гексагональная структура характеризуется дальним порядком вдоль оси цепи, гексагональной упаковкой центров цепей в экваториальной плоскости и полным беспорядком в азимутальных поворотах звеньев цепи в плоскости, перпендикулярной оси цепи. Такая структура называется ротационно-кристалли-

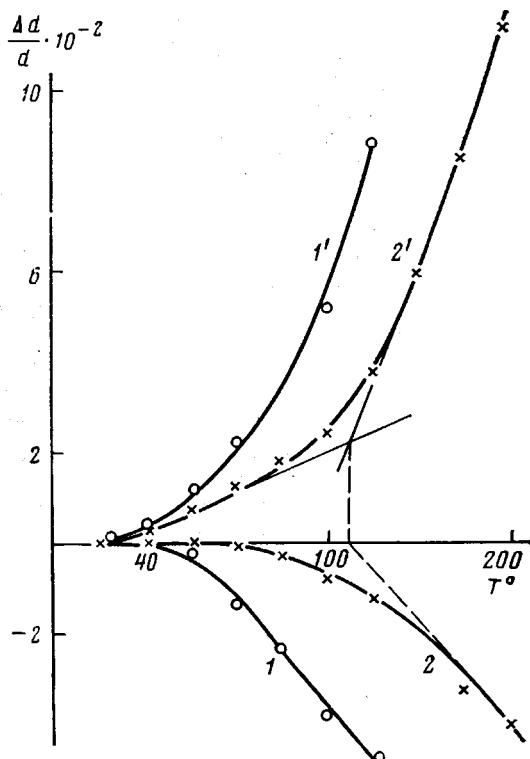


Рис. 3. Зависимость относительного изменения межплоскостных расстояний 200 (1, 2) и 020 (1', 2') для ПА-6 от температуры в первом (1, 1') и во втором циклах (2, 2')

ческой [13], что близко к жидкокристаллической структуре смектического типа [14].

Для ПА-66 фазовый переход в гексагональную ячейку наблюдается при 180° , в то время как температура плавления этого полимера 265° . В интервале $180-265^\circ$ для ПА-66 записывается рентгенограмма с чисто гексагональной ячейкой. Изменения положения максимума практически не наблюдается, однако происходит резкое сужение рефлекса и рост интенсивности в максимуме, совершенство структуры растет. Следовательно, более высокая теплостойкость ПА-66 по сравнению с другими полиамидаами определяется именно тем, что его решетка в гексагональной модификации за счет внутрицепного дальнего порядка сохраняет продольную жесткость, т. е. в довольно широком интервале температур у него существует жидкокристаллическая структура.

Интересными являются также температурные зависимости межплоскостных расстояний (рис. 2) для литьевого образца ПА-6 со смешанной структурой (α - и γ -модификациями). Изменения d_{200} и $d_{020,220}$ моноклинной ячейки аналогичны изменениям этих же параметров у исходного образца с чисто α -модификацией. Изменение межплоскостного расстояния d_{200} γ -модификации практически линейно с температурой. Вероятно,

Таблица 2
Коэффициент теплового расширения (в град⁻¹)

Полимер	β_a	$\beta_b \cdot 10^4$	$\beta_a \cdot 10^4$	$\beta_b \cdot 10^4$	Полимер	β_a	$\beta_b \cdot 10^4$	$\beta_a \cdot 10^4$	$\beta_b \cdot 10^4$
	в области I	в области II	в области I	в области II		в области I	в области II	в области I	в области II
ПА-66	0	3,3	-2,5	9,5	ПА-12	-	1,4	-	3,8
ПА-6	0	2,9	-3,5	11,1	ПА-6 (γ -форма)	-	2,0	-	2,0
ПА-610	0	4,0	-3,3	13,0					

γ -модификация по своей упаковке очень близка к аморфному порядку, т. е. в этой структуре нет четких плоскостей с направленными водородными связями, поэтому точки перегиба на температурной зависимости d_{200} — γ -модификации не наблюдается.

Аппроксимация сложной нелинейной зависимости межплоскостных расстояний от температуры линейной позволяет также оценить коэффициенты теплового расширения кристаллической ячейки по двум кристаллографическим направлениям: вдоль оси a (β_a) и вдоль оси b (β_b). Значения этих коэффициентов до температуры перегиба (I область) и после (II область) приведены в табл. 2. Точность этой величины небольшая $\pm 0,5 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$, что связано не с точностью определения межплоскостных расстояний, а с тем, как аппроксимировать кривую линией прямой.

Таким образом, проведенное исследование показало, что во всех полиамидах с повышением температуры в результате роста интенсивности колебаний полимерных цепей вокруг своих осей наблюдается разрыв водородных связей. Температура этого релаксационного перехода 100–120°. При температурах, близких к плавлению, наблюдается обратимый с температурой $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -фазовый переход, который происходит в результате анизотропии теплового колебания кристаллической решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубов Ю. А., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 11. С. 1848.
2. Pope D. P., Keller A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 5. Р. 821.
3. Абрамова И. М., Казарян Л. Г., Большакова Н. И., Тихомиров В. С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2338.
4. Джайл Ф. Д. Полимерные монокристаллы. Л., 1968.
5. Гойхман А. Ш., Осокин Г. А., Конкин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1642.
6. Inone K., Hoshino S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. № 6. Р. 1077.
7. Гойхман А. Ш. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 8. С. 584.
8. Wegener W., Eggers G. // Chemiefasern. 1966. № 8. Р. 632.
9. Лапшин В. В. Основы переработки термопластов литьем под давлением. М., 1974. 271 с.
10. Гаев А. А. Физикохимия полимеров. М., 1968.
11. Гафуров У. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 8. С. 584.
12. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961.
13. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., 1971.
14. Чистяков И. К. Жидкие кристаллы. М., 1966.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
28.X.1985

HEAT EXPANSION OF THE CRYSTALLINE LATTICE OF POLYAMIDES

Kazaryan L. G., Zezina L. A., Pavlov N. N.

Summary

Thermodynamics of the crystalline lattice of isotropic polyamides samples (polyhexadipamide, polycaproamide, polyhexasebacinamide, polydodecanamide) has been studied by X-ray analysis method. The nonlinear character of the change of the lattice parameters with temperature is shown. The inflection points of the dilatometric curves correspond to 100–120 and 180–200°. In the first temperature range the intensive rupture of hydrogen bonds in the crystalline lattice begins, while in the second one the phase transition into the hexagonal structure proceeds.