

УДК 541.64:539.2:536.4

Л. Г. Казарян, Л. А. Зезина, Н. И. Васильев, С. Л. Иванова

**ТЕПЛОВОЕ РАСПИРЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК
АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ
МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП**

Методом рентгеноструктурного анализа изучено тепловое расширение кристаллических решеток алифатических полиамидов с различным числом метиленовых групп ($\text{NH}(\text{CH}_2)_n$, $n=1-11$), а также полиамидов ПА-66, ПА-610 и статистического сополиамида СПА-11/12. Обнаружена анизотропия теплового расширения кристаллической решетки, характерная для структуры слоистого типа; выявлены фазовые переходы, температура которых зависит от числа CH_2 -групп в алифатической части полимерной цепи.

В работе [1] впервые было показано, что в поликаапронамиде при повышении температуры намечается тенденция к фазовому переходу из моноклинной сингонии (α -формы) в гексагональную (γ -форму). Полный обратимый с температурой фазовый переход из α -формы в γ -форму в полигексаметиленадипамиде наблюдали при 160° [2]. Наиболее подробно тепловое расширение кристаллической решетки поликаапронамида было изучено в работе [3]. Есть также данные по тепловому расширению ПА-3 [4], ПА-4 [5], ПА-610 и ПА-12 [6]. Однако систематического изучения теплофизических свойств кристаллической структуры ПА в зависимости от числа метиленовых групп в полимерной цепи не проведено.

В настоящей работе изучено тепловое расширение кристаллических решеток алифатических ПА с различным числом метиленовых групп ($\text{NH}(\text{CH}_2)_n$, $n=1-11$), а также полиамидов ПА-66, ПА-610 и статистического сополиамида СПА-11/12.

Используемые образцы ПА-6, ПА-66, ПА-610, ПА-12 являются полимерами, выпускаемыми промышленностью, остальные ПА синтезированы нами в лабораторных условиях по методикам [7-9]. Образцы полимеров промышленных марок представляли собой литьевые лопатки (типа V ГОСТ 11262-80). Образцы полимеров, полученных в лабораторных условиях, представляли собой таблетки, спрессованные из порошков на холоде. Удельная вязкость 1%-ных растворов полимеров в 96%-ной H_2SO_4 составляла 1,1-1,3.

Теплофизические свойства изучали методом рентгеноструктурного анализа. 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 ± 2 . Спектры записывали при скорости сканирования 0,5 град/мин. Отсутствие ориентации полимерных цепей проверяли фотографическим методом.

Для всех полимеров, кроме ПА-2 и ПА-3, проводили предварительный отжиг в течение 1 ч в камере при температуре на 20° ниже $T_{\text{пл}}$. ПА-2 и ПА-3 отжигали при 280° и дальнейшие исследования проводили только до этой температуры, поскольку выше нее происходила термодеструкция.

На рентгенограммах неориентированных ПА наблюдается, как правило, два интерференционных максимума (рефлекса) в области углов $15^\circ \leq \leq 20^\circ \leq 30^\circ$, один из которых находится под углом $20 \sim 20,5^\circ$, другой — под углом $20 \sim 24^\circ$; соответствующие им межплоскостные расстояния d равны 4,3 и 3,7 Å. Такая картина дифракции характерна для α -модификации кристаллической решетки ПА. Пространственная решетка таких ПА в зависимости от четности числа метиленовых групп n относится к моно-

клиновой или триклиновой сингонии. При нечетном n в полимерной цепи появляется винтовая ось второго порядка, которая приводит к установлению моноклинной ячейки. При четном n все мономерные звенья вдоль оси цепи трансляционно идентичны, и кристаллизация происходит с образованием триклиновой ячейки. Однако упаковка центров цепей в экваториальной плоскости одинакова и относится к моноклинной решетке с углом моноклинности $60-65^\circ$. В результате первый рефлекс представляет собой дифракцию от плоскостей, перпендикулярных оси a (d_{200}), второй рефлекс представляет собой дифракцию от плоскостей, перпендикулярных оси b и диагональному направлению ab (d_{020} и d_{220}). Это структура слоистого типа, водородные связи в которой направлены вдоль оси a . Во всех случаях имеется в виду, что осью полимерной цепи является ось c . Полимеры, характеризуемые моноклинной упаковкой цепей в экваториальной плоскости, приведены в таблице.

В то же время известно, что ПА могут кристаллизоваться с образованием структуры гексагональной модификации (γ -формы). При этом на рентгенограмме наблюдается один рефлекс под углом $2\theta=21,5^\circ$ ($d=4,1 \text{ \AA}$). В литературе идет дискуссия относительно упаковки полимерных цепей в гексагональной модификации, из которой ясно, что плотность упаковки в этой модификации ниже, чем в α -модификации, однако возможны разные варианты упаковки полимерных цепей: γ_1 — структура слоистого типа, но водородные связи расположены вдоль оси b [13]; γ_2 — структура с пространственной сеткой водородных связей [12, 15]; γ^* — структура со статистическим распределением водородных связей в пространстве. Подробно все типы структур в ПА-б рассмотрены в обзоре [16].

В нашем исследовании было использовано четыре ПА с гексагональной ячейкой: в ПА-2 обе модификации устанавливаются после синтеза; в ПА-6 γ -модификация получается при выдержке в парах иода [13]; в ПА-12 структура моноклинная, однако углы дифракции рефлексов 200, 020 и 220 близки друг другу (ось цепи — ось c), так что все три рефлекса сливаются в один, и ячейка становится псевдогексагональной; сополимер СПА-11/12 характеризуется разупорядоченной структурой.

Теплофизика кристаллических решеток ПА двух модификаций различна. Рассмотрим вначале тепловое расширение кристаллической фазы полимеров с исходной моноклинной структурой. С повышением температуры начинаются интенсивные колебания метиленовых групп вокруг оси полимерной цепи, которые приводят к появлению беспорядка в азимутальных поворотах цепи, к нарушению копланарности амидных групп и к диссоциации водородных связей. В результате в полимерах с моноклинной упаковкой наблюдается анизотропия теплового расширения, характерная для структуры слоистого типа: период вдоль оси a (d_{200}), вдоль

Коэффициенты теплового расширения β (град $^{-1}$) и температуры переходов ПА

Образец *, №	ПА	n (CH ₂)	$\beta_a \cdot 10^4$	$\beta_b \cdot 10^4$	T _{н.д.}	$\beta_a \cdot 10^4$	$\beta_b \cdot 10^4$	T _{$\alpha \rightarrow \gamma$}	$\beta \cdot 10^4$	T _{пл}	T _{расч} пл	Лите- рату- ра
1	2	1	0,4	1,5	220	0,4	4,3	—	—	—	400	[11]
2	3	2	0,4	2,0	220	0,4	3,6	—	—	360	370	[4]
3	4	3	-1,7	2,1	160	-4,0	3,8	—	—	260	240	[5]
4	6	5	-0,3	2,9	120	-3,5	9,5	200	—	220	210	[10]
5	66	5	-0,4	3,3	100	-2,5	11,0	180	1,0	230	210	[10]
6	7	6	-2,8	11,8	80	-19,7	17,5	100	1,5	230	200	[10]
7	610	7	-0,6	4,0	70	-5,7	13,0	120	2,2	225	180	[10]
8	9	8	-3,4	2,0	60	-10,0	16,9	100	3,4	210	170	[10]
9	11	10	-2,3	6,4	40	-7,7	8,2	100	4,0	180	160	[10]
10	2	1	—	—	—	0,3	—	—	0,3	—	300	[12]
11	6	5	—	—	—	1,7	—	160	2,6	220	160	[13]
12	12	11	—	—	—	1,4	—	100	3,8	180	140	[14]
13	СПА-11/12	10,5	—	—	—	2,0	—	100	2,0	180	—	—

* Образцы 1—9 имеют моноклинную, 10—13 — гексагональную упаковку центров цепей.

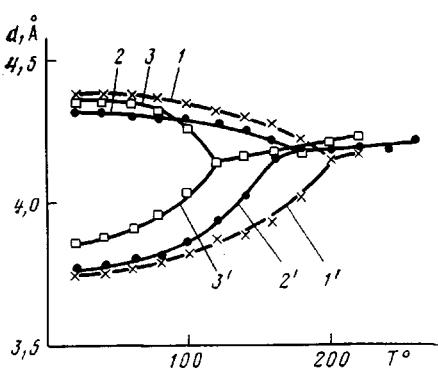


Рис. 1

Рис. 1. Изменение межплоскостных расстояний с температурой вдоль нормалей: 1–3 – к плоскостям 200; 1’–3’ – к плоскостям 020, 220 для ПА-6 (1), для ПА-66 (2), для ПА-610 (3)

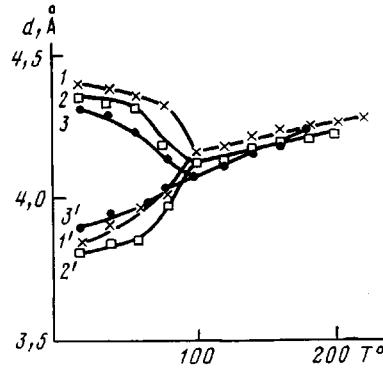


Рис. 2

Рис. 2. Изменение межплоскостных расстояний с температурой вдоль нормалей: 1–3 – к плоскости 200; 1’–3’ – к плоскостям 020, 220 для ПА-7 (1), для ПА-9 (2), для ПА-11 (3)

направления водородных связей, уменьшается, период вдоль оси b (d_{020}) увеличивается, при равенстве межцепочных расстояний d_{200} и d_{020} устанавливается гексагональная структура. Из температурных зависимостей $d(T)$, (рис. 1, 2) видно, что коэффициент теплового расширения β вдоль оси a отрицателен, вдоль оси b – положителен; температурные зависимости $d(T)$ имеют ярко выраженный нелинейный характер, при определенных температурах наблюдаются резкие изменения в наклонах кривых $d(T)$, что является признаком фазовых переходов; температуры фазовых переходов зависят от строения мономерного звена.

Для определения характера фазового перехода необходимо было получить кривую зависимости объема элементарной ячейки от температуры. С этой целью изучено тепловое расширение кристаллической решетки ПА-6 на ориентированных отожженных образцах. Зависимость параметров a и b от температуры для ориентированных образцов совпадает с аналогичной зависимостью для изотропных образцов. В то же время для ориентированного ПА-6, получив температурную зависимость периода с вдоль оси цепи и рассчитав по рефлексам 200, 020 и 220 температурную зависимость угла моноклинности γ , можно построить кривую зависимости объема элементарной ячейки V от температуры (рис. 3).

В дилатометрии полимеров также получают сложную зависимость изменения линейных размеров или объема от температуры. Для упрощения ее аппроксимируют ломаной линией, выделяя точки изломов, которые на истинных кривых являются точками резкого изменения их производных. По аналогии проведение трех касательных линий дает на кривой зависимости угла моноклинности элементарной ячейки от температуры две точки (рис. 3), обозначенные $T_{\text{н.д.}}$ (температура начала диссоциации водородных связей) и T_{Φ} (температура фазового перехода). В то же время по зависимости $V(T)$ видно, что в первой области температур (до $T_{\text{н.д.}}$) резкого изменения объема нет, а скачок изменения объема происходит во второй области температур, когда наступает полиморфный переход из моноклинной в гексагональную фазу. Следовательно, вблизи $T_{\text{н.д.}}$ существует фазовый переход второго рода, а при T_{Φ} фазовый переход первого рода.

В работе [6], где впервые был обнаружен переход второго рода в ПА, показано, что он имеет релаксационный характер и его температура является температурой начала диссоциации водородных связей в кристаллической структуре $T_{\text{н.д.}}$. Анализ кривых $d(T)$ для ПА с числом метиленовых групп от 5 до 10 показывает, что во всех полимерах моноклинной структуры с повышением температуры происходит фазовый переход в

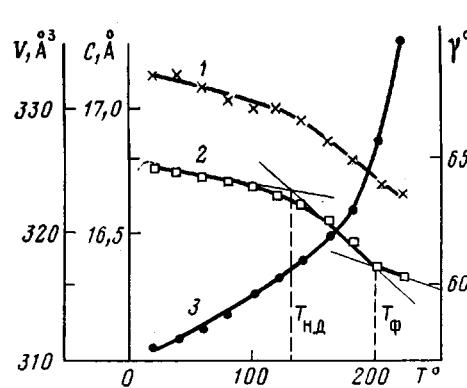


Рис. 3

Рис. 3. Изменение периода идентичности C вдоль оси цепи (1), угла моноклинности γ (2) и объема элементарной ячейки V (3) с температурой для ПА-6

Рис. 4. Изменение межплоскостных расстояний с температурой вдоль нормалей: 1–3 – к плоскости 200; 1'–3' – к плоскостям 020, 220 для ПА-2 (1), для ПА-3 (2), для ПА-4 (3)

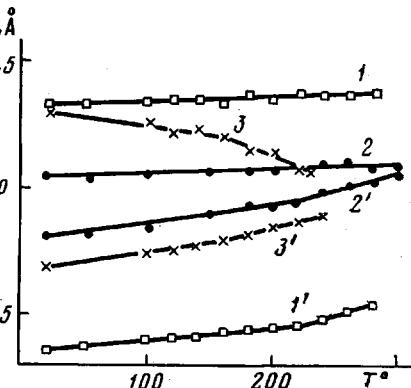


Рис. 4

тексагональную структуру. Температура фазового перехода для ПА-6 – 200° (таблица), для ПА-66 – 180°, а для остальных ПА – 100°. В то же время температура начала диссоциации водородных связей оказывается более чувствительной к числу метиленовых групп и с ростом последнего падает от 120 до 40°.

Рассмотрим тепловое расширение кристаллической ячейки ПА-2, ПА-3 и ПА-4 (рис. 4). В ПА-2 и ПА-3 с повышением температуры d_{200} практически не меняется, d_{020} растет так, что сокращения периода вдоль оси a не наблюдается, хотя некоторая анизотропия в тепловом колебании существует. На зависимостях $d_{020}(T)$ есть точки изломов при 220°. В ПА-4, содержащем три метиленовые группы, тепловое расширение решетки аналогично поведению структуры ПА с $n=5$ и больше, за исключением того факта, что плавление полимера наступает раньше, чем фазовый переход в гексагональную фазу. Если экстраполировать $d_{200}(T)$ и $d_{020}(T)$ до их пересечения, то $T_\phi=300^\circ$ при $T_{\text{пл}}=260^\circ$, $T_{\text{н.д.}}$ в ПА-4 проявляется как на кривой $d_{200}(T)$, так и на кривой $d_{020}(T)$, и составляет 160°.

Из данных рис. 4 следует, что наличие одной или двух метиленовых групп в ПА-цепи при повышении температуры не приводит к существенной диссоциации водородных связей, т. е. метиленовые группы, расположенные рядом с амидной, не имеют достаточной степени свободы, чтобы вносить свой вклад в теплофизику кристаллической ячейки. Именно такая мысль была высказана в работе [17], в которой был проведен расчет температур плавления полимеров, исходя из данных по конформации в кристаллической фазе и параметров элементарной ячейки. В таблице в графе $T_{\text{пл}}^{\text{расч}}$ приведены значения температур плавления ПА по формулам работы [16], причем ПА-2 и ПА-3 рассматриваются как жесткоцепные полимеры.

Таким образом, изучение теплового расширения кристаллической фазы ПА, характеризуемых исходной моноклинной структурой, показало: во всех ПА существует анизотропия теплового расширения, отражающая слоевой тип структуры; ПА-2 и ПА-3 характеризуются очень низким значением коэффициента теплового расширения β . С ростом числа CH_2 -групп происходит увеличение β . В диапазоне температур от комнатной до 300° наблюдается три фазовых перехода: фазовый переход второго рода, который связан с началом интенсивного колебания CH_2 -групп, приводящего к диссоциации водородных связей в кристаллической структуре, фазовый переход первого рода, который связан с установлением в структуре динамического азимутального беспорядка, приводящего к образованию гексагональной симметрии в упаковке полимерных цепей, и наблюдается

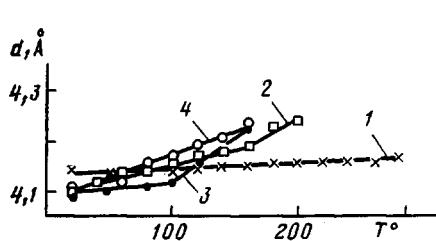


Рис. 5

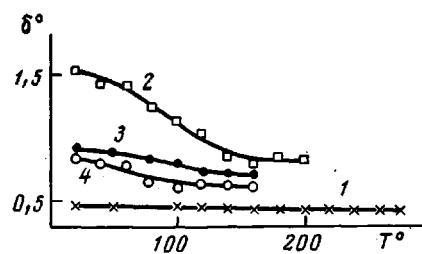


Рис. 6

Рис. 5. Изменение межплоскостных расстояний с температурой вдоль нормали к плоскости 200 для ПА-2 (1), для ПА-6 (2), для ПА-12 (3) и для СПА-11/12 (4)

Рис. 6. Изменение угловой полуширины рефлекса 200 с температурой для ПА-2 (1), для ПА-6 (2), для ПА-12 (3) и для СПА-11/12 (4)

в ПА при наличии пяти и большего числа CH_2 -групп; третьим фазовым переходом является плавление полимеров, известное для всех образцов, кроме ПА-2.

Перейдем к рассмотрению теплофизики кристаллической решетки ПА с исходной гексагональной ячейкой. На рис. 5 и 6 приведены температурные зависимости положения максимума и угловой полуширины рефлекса 200 для ПА-2, ПА-6, ПА-12 и СПА-11/12. Разнообразие кривых $d(T)$, по-видимому, отражает то многообразие структур, которое именуется псевдогексагональным. В ПА-2 $d(T)$ является четкой линейной функцией с очень малым значением β , что соответствует данным работы [12], в которой предполагается наличие в структуре пространственной сетки водородных связей.

Точки излома на зависимостях $d(T)$ наблюдаются только в ПА-6 и ПА-12. В ПА-12 этот фазовый переход выражен довольно резко и наблюдается при 100° . Исходя из того факта, что в ряду ПА с большим n эта температура соответствует температуре полиморфного перехода, можно утверждать, что в ПА-12 при 100° происходит фазовый переход из псевдогексагональной структуры в гексагональную с ротационным беспорядком. Очень низкое значение β (таблица) в интервале температур от комнатной до 100° – результат того, что рефлекс, по которому оценивается β , представляет собой сумму интерференций 200, 020, 220, близких по d , но не совпадающих друг с другом. При повышении температуры изменение углового положения рефлексов 200 и 020, сдвигающихся навстречу друг другу, приводит к уменьшению полуширины рефлекса без существенного увеличения суммарного d . При 100° происходит уменьшение полуширины интерференционного максимума ($d_{200}=d_{020}$); выше 100° наблюдается тепловое расширение элементарной ячейки.

Тепловое расширение кристаллической ячейки ПА-6 γ -модификации имеет аналогичный характер. На кривой $d(T)$ есть два линейных участка, точка излома 160° . Значения β в ПА-6 выше, чем в ПА-12, что может быть объяснено несовершенством исходной структуры. В работах [15, 16] указывалось, что если бы в ПА-6 γ -модификации была бы слоевая структура, предложенная Аrimoto [13], то с повышением температуры, в результате анизотропии теплового расширения в плоскостях с водородными связями и ван-дер-ваальсовым взаимодействием, произошло бы расщепление экваториального рефлекса на два отдельных рефлекса. Поскольку с повышением температуры наблюдается только уменьшение полуширины и никакого дополнительного расщепления (рис. 6), можно предположить, что в ПА-6 γ -модификации нет слоевой структуры, а существует пространственная сетка водородных связей [15]. Теплофизика кристаллической ячейки ПА-6 γ -модификации очень близка теплофизике кристаллической решетки статистического сополимера СПА-11/12.

Следует подчеркнуть еще одно обстоятельство. Все полимеры перед плавлением характеризуются одним и тем же объемом элементарной ячейки, приходящимся на единицу длины полимерной цепи, (одно и то

же d при том, что изменение периода вдоль оси цепи c на порядок меньше). Изменение объема при повышении температуры от комнатной до $T_{\text{пл}}$ одинаковое. Однако с ростом числа метиленовых групп растут значения β и соответственно $\Delta V/T$, что приводит к понижению температуры плавления. В ПА-2 γ -модификации, в которой на одну амидную группу приходится одна метиленовая группа, самое низкое значение β , чисто линейная зависимость $d(T)$ и нет никаких фазовых переходов.

Предельным полимером для изученного ряда ПА является ПЭ: изменение динамики решетки ПА с различным числом CH_2 -групп надо рассматривать в связи с динамикой кристаллической решетки ПЭ. В ПЭ также наблюдается анизотропия теплового расширения кристаллической ячейки [18]. С повышением температуры период вдоль оси b не меняется, вдоль оси a растет, причем в интервале температур $-70^\circ - +138^\circ$ наклон кривой $\beta_a(T)$ изменяется 2 раза: один излом при 30° и второй излом при 100° . Таким образом, предельные значения температур фазовых переходов в ПА при увеличении длины алифатического участка цепи совпадают со значениями температур структурных переходов в ПЭ. В то же время в отличие от ПЭ в ПА при повышении температуры наблюдается сокращение периода вдоль оси a , что связано с диссоциацией водородных связей. Необходимо также подчеркнуть, что подвижность в алифатическом участке цепи проявляется только в ПА с $n=3$, а существенный вклад полиметиленового участка цепи начинается с $n=6$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brill R. // J. Prakt. Chem. 1942. V. 161, № 1. P. 49.
2. Ruscher Ch., Versammer H. // Faserforsch. und Textiltechn. 1961. B. 12. № 5. S. 214.
3. Гойхман А. М., Осокин Г. А., Конкин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1642.
4. Masamoto J., Sasaguri K., Ohisumi Ch., Kobayashi H. // J. Polymer Sci. A-2. 1970. V. 8. № 10. P. 1703.
5. Fredericks R. J., Doyne T. H., Sprague R. S. // J. Polymer Sci. A-2. 1966. B. 4. № 5. P. 913.
6. Казарян Л. Г., Зезина Л. А., Павлов Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 949.
7. Meggy A. B. // J. Chem. Soc. 1956. P. 1444.
8. Breslow D. S., Hulse G. E., Mattack A. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 79. P. 3760.
9. Васильев Н. И., Холоденко Б. В., Любимов В. К., Иржак Т. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1940.
10. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. 548 с.
11. Astbury W. T. // Nature. 1949. V. 163. P. 722.
12. Crick F. H. C., Rich A. // Nature. 1955. V. 176. P. 780.
13. Arimoto H. // J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. P. 1077.
14. Cojari G., Fichera A., Garbuglio C., Malta V., Zanetti R. // Makromolek. Chem. B. 168. S. 301.
15. Vogelsong D. C. // J. Polymer. Sci. A. 1963. V. 1. № 3. P. 1055.
16. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 18. М., 1983. С. 92.
17. Казарян Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2071.
18. Swan P. R. // J. Polymer Sci. 1962. V. 56. P. 403.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
2.02.88

L. G. Kazaryan, L. A. Zezina, N. I. Vasil'ev, S. L. Ivanova

HEAT EXPANSION OF CRYSTALLINE CELLS OF ALIPHATIC POLYAMIDES HAVING VARIOUS NUMBER OF METHYLENE GROUPS

Summary

Heat expansion of crystalline lattices of aliphatic polyamides having various number of methylene groups ($\text{NH}(\text{CH}_2)_n$, $n=1-11$), PA-66 and PA-610 polyamides, CPA-11/12 random copolyamide has been studied by X-ray analysis method. The anisotropy of heat expansion being characteristic for the stratified structure is observed. The existence of phase transitions having temperatures dependent on the number of CH_2 groups in the aliphatic part of the polymer chain is shown.