

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ 1,1,5-ТРИГИДРОПЕРФОРПЕНТАНОЛА НА СТРУКТУРУ НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИ- $\epsilon$ -КАПРОАМИДНЫХ ПЛЕНОК<sup>1</sup>

© 2007 г. И. А. Новаков\*, Н. А. Сторожакова\*, Я. В. Зубавичус\*\*,  
А. П. Краснов\*\*, В. В. Приймак\*

\*Волгоградский государственный технический университет  
400131 Волгоград, пр. Ленина, 28

\*\*Институт элементоорганических соединений  
имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 22.05.2006 г.  
Принята в печать 14.09.2006 г.

Проанализировано изменение рентгенограмм неориентированных пленок поли- $\epsilon$ -капроамида, сформированных из растворов поли- $\epsilon$ -капроамида в муравьиной кислоте под влиянием 1,1,5-тригидроперфторпентанола. Установлено, что полифторированный спирт повышает долю полимерных молекул в плоской транс-конформации за счет их перехода из гош-конформации, составляющей аморфную фазу, и способствует образованию водородно-связанных слоев макромолекул, ориентированных перпендикулярно плоскости пленки.

Поликапропилен (ПКА) относится к волокнообразующим полимерам, составляющим основу кордной ткани [1] и многих текстильных материалов [2]. Молекулярная и кристаллическая структура ПКА являлась предметом многочисленных исследований [3–11]. Было установлено, что в большинстве случаев образцы ПКА являются частично кристаллическими; известны три кристаллические модификации ПКА –  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  [3, 4, 7]. Степень кристалличности ПКА в значительной степени определяется методом и условиями формирования образцов. Для волокон ПКА вклад аморфной фазы, как правило, незначителен, а при формировании пленки из растворов ПКА в муравьиной кислоте она оказывается преобладающей [4].

Введение в ПКА различных протонодоноров (вода, спирты, фенолы и т.д.) сильно влияет на надмолекулярную структуру, механические и термические свойства ПКА [9, 11]. Достаточно подробно изучено влияние влаги на состояние надмолекулярных аморфных и кристаллических

образований на основе ПКА в зависимости от условий приготовления образцов [4, 8]. При низком содержании воды в ПКА наблюдается явление пластификации: молекулы воды, образуя водородные связи с амидными группами ПКА, действуют как короткие сшивающие мостики, причем вода входит в основном в неориентированные аморфные области полимера. Кроме того, даже незначительное количество влаги оказывают существенное влияние на процессы сдвиговой деформации кристаллитов в ПКА-пленках [10].

В случае алифатических спиртов увеличение размеров молекулы пластификатора понижает ее активность: например, этанол в 2 раза менее активен, чем вода [11]. Для оксиароматических соединений обнаружена возможность как обратимого, так и необратимого связывания с макромолекулами ПКА, входящими в аморфную фазу [9]. Необратимость связывания обусловлена вхождением модифицирующих молекул в плотноупакованные области аморфной фазы, недоступные для молекул воды, используемой для извлечения фенолов из ПКА.

Недавно в качестве перспективных модификаторов ПКА были предложены полифторированные спирты (ПФС) общей формулы  $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ . Эти молекулы активно взаимодействуют с мак-

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы “Развитие научного потенциала высшей школы” РНП.2.1.2.2203 и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32871).

E-mail: organic@vstu.ru (Сторожакова Надежда Александровна).

ромолекулами ПКА благодаря наличию протонодонорных групп НО и НСF<sub>2</sub> (последние оказываются более кислыми из-за сильного электроноакцепторного влияния атомов фтора). При пятикратном избытке полифторированного спирта происходит полное растворение ПКА, сопровождающееся заметным экзотермическим эффектом [12–14].

Квантово-химические расчеты межмолекулярных взаимодействий для ПКА, модифицированного ПФС, выявили увеличение порядка связей между ассоциированными группами, указывающее на упрочнение водородных связей – NH···O=C – между соседними макромолекулами под влиянием ПФС уже при достаточно низких концентрациях пластификатора (одна молекула ПФС на несколько макромолекул ПКА) [14, 15].

Задача настоящего исследования – изучение методом рентгеновской дифракции влияния одного из представителей класса полифторированных спиртов – 1,1,5-тригидроперфторпентанола (**ТПФП**) на структуру неориентированных ПКА-пленок, сформированных из растворов в муравьиной кислоте.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

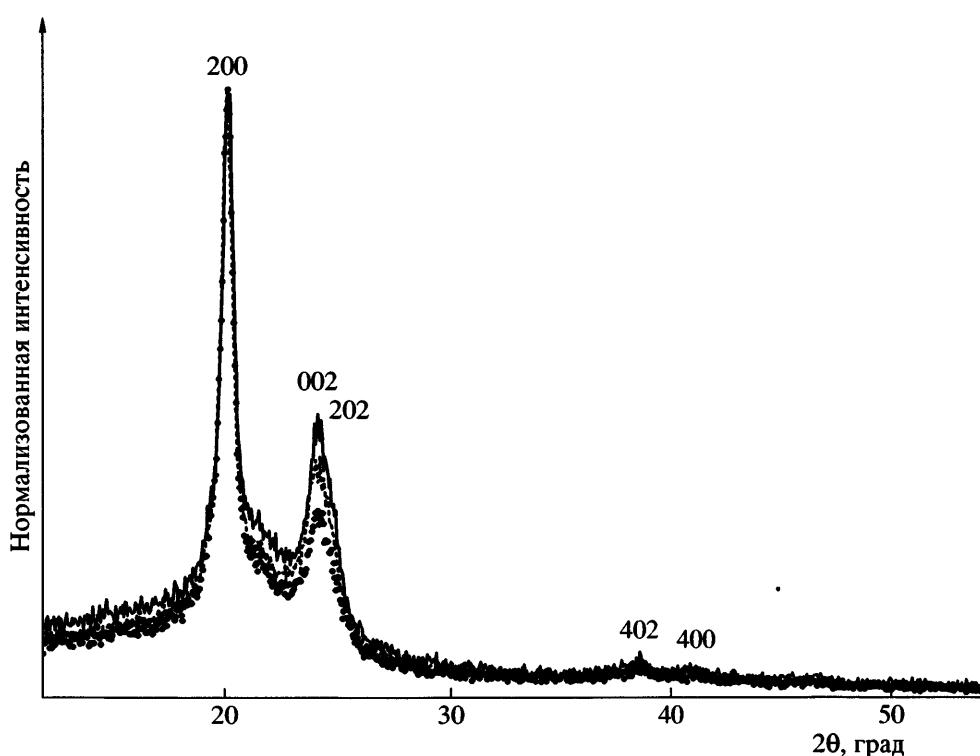
ПКА-пленки получали по методике [1, 16] медленным испарением раствора ПКА в муравьиной кислоте с добавлением ТПФП с последующей сушкой пленки при 60°C до постоянной массы. Толщина пленок составляла 40 мкм. Концентрацию ТПФП в пленке определяли методом потенциометрического титрования с F-селективным электродом раствора, полученного сожжением навески пластифицированного полимера в токе кислорода на платиновом катализаторе и растворением газообразных продуктов окисления в воде [17].

Дифрактограммы трех пленок ПКА, включая серийный образец и образцы с содержанием ТПФП в пленке 0.02 и 0.25 мас. %, снимали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в геометрии Брегга–Брентано (на отражение) и Дебая–Шеррера (на просвет). Параметры съемки: излучение CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), графитовый монохроматор на вторичном пучке, режим генератора 36 кВ × 20 мА,  $\theta/2\theta$ -сканирование, шаг по углу 0.05 град, скорость сканирования 1 град/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные дифрактограммы исследованных пленок ПКА при съемке “на отражение” приведены на рис. 1. Дифрактограммы всех трех образцов однотипны: в них доминируют два узких дифракционных пика на ~20.1 и 24.5 град, наложенные на широкое аморфное гало. Еще два пика существенно меньшей интенсивности наблюдаются на углах рассеяния 38.7 и 40.9 град. Узкие дифракционные пики относятся к  $\alpha$ -фазе кристаллического ПКА. В соответствии с результатами рентгеноструктурного исследования, проведенного Holmes и соавторами [7],  $\alpha$ -ПКА имеет моноклинную структуру с параметрами  $a = 9.56$ ,  $b = 17.24$ ,  $c = 8.01 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 67.5^\circ$ . С учетом этих кристаллографических данных наблюдаемым дифракционным особенностям можно приписать следующие индексы (в скобках указаны теоретические значения  $2\theta$ , рассчитанные из приведенных выше параметров элементарной ячейки): 200 (20.11°), 002/202 (24.05/24.78°), 402 (38.67°) и 400 (40.87°). Центр тяжести аморфного гало в экспериментальных дифрактограммах наблюдается на угле рассеяния ~21.1°, что согласуется с результатами Murthy и соавторов [18], исследовавших фазовые переходы в ПКА при повышении температуры.

Несмотря на общую схожесть, дифрактограммы пленок пластифицированного ПКА проявляют ряд отличий от исходного непластифицированного полимера. В частности, высота аморфного гало (для дифрактограмм, нормированных на пиковую интенсивность линии 200  $\alpha$ -фазы) максимальна для исходного серийного ПКА. В то же время соотношение интенсивностей линий 200 и 002/202 существенно увеличивается для пленок, модифицированных ТПФП. Для более детального количественного описания наблюдаемых изменений нами был проведен профильный анализ дифрактограмм в области углов рассеяния 6°–36°. Для этого из экспериментальных дифрактограмм был вычен линейный фон некогерентного рассеяния, а наблюдаемые особенности были смоделированы четырьмя функциями типа Пирсон VII (Pearson VII). Результаты такого профильного анализа представлены на рис. 2, а также в таблице. Как видно, формирование пленки ПКА под влиянием полифторированного спирта приводит к изменению структуры пленки, что выражается в увеличении интегральной интенсивности линий



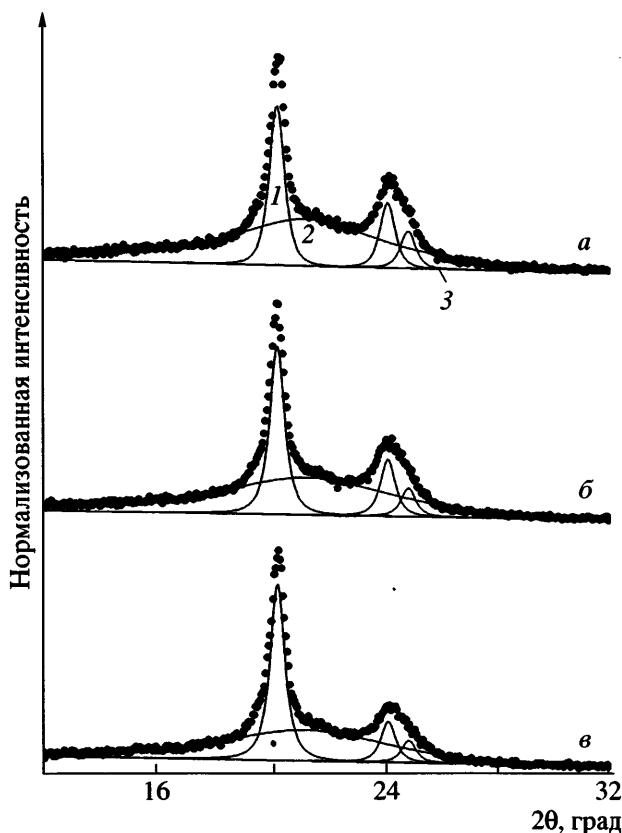
**Рис. 1.** Экспериментальные дифрактограммы пленок ПКА, модифицированных ТПФП: сплошная линия – серийный ПКА; пунктируная линия – ПКА с 0.02% ТПФП; точки – ПКА с 0.25% ТПФП. Съемка “на отражение”.

криSTALLической  $\alpha$ -фазы (степень кристалличности увеличивается с ~33% в исходном серийном ПКА до 45% в образце с 0.25 мас. % ТПФП), а также в некотором сужении дифракционных линий (полная ширина пиков на половине высоты уменьшается с  $0.63^\circ$  до  $0.61^\circ$ ), что свидетельствует об увеличении размера упорядоченных доменов (областей когерентного рассеяния). Следует

отметить также перераспределение интенсивностей линий, соответствующих  $\alpha$ -фазе: высота линий 002 и, особенно, 202 относительно 200 уменьшаются с ростом концентрации ТПФП. Такие изменения интенсивностей могут отражать эволюцию морфологии пленки, приводящую к модификации средней ориентации полимерных цепочек относительно плоскости пленки. По

Положение ( $2\theta$ ), относительная интегральная интенсивность ( $I$ ) и ширина ( $w$ ) дифракционных линий по результатам профильного анализа

Образец	$2\theta$ , град	$I$ , %	$w$ , град	$2\theta$ , град	$I$ , %	$w$ , град
	$\alpha$ -ПКА			аморфный ПКА		
Серийный ПКА	20.11 (200)	20	0.63	21.13	67.5	6.40
	24.05 (002)	8				
	24.78 (202)	4.5				
ПКА + 0.02% ТПФП	20.11 (200)	26	0.62	21.14	61.0	7.11
	24.05 (002)	9				
	24.78 (202)	4				
ПКА + 0.25% ТПФП	20.11 (200)	33	0.61	21.09	55.0	6.80
	24.05 (002)	8				
	24.78 (202)	4				



**Рис. 2.** Результаты профильного анализа экспериментальных дифрактограмм отражения пленок ПКА, модифицированных ТПФП: 1 –  $\alpha$ -ПКА, 2 – аморфный ПКА, 3 – линейный фон; *a* – серийный ПКА, *б* – ПКА с 0.02 ТПФП, *в* – ПКА с 0.25% ТПФП.

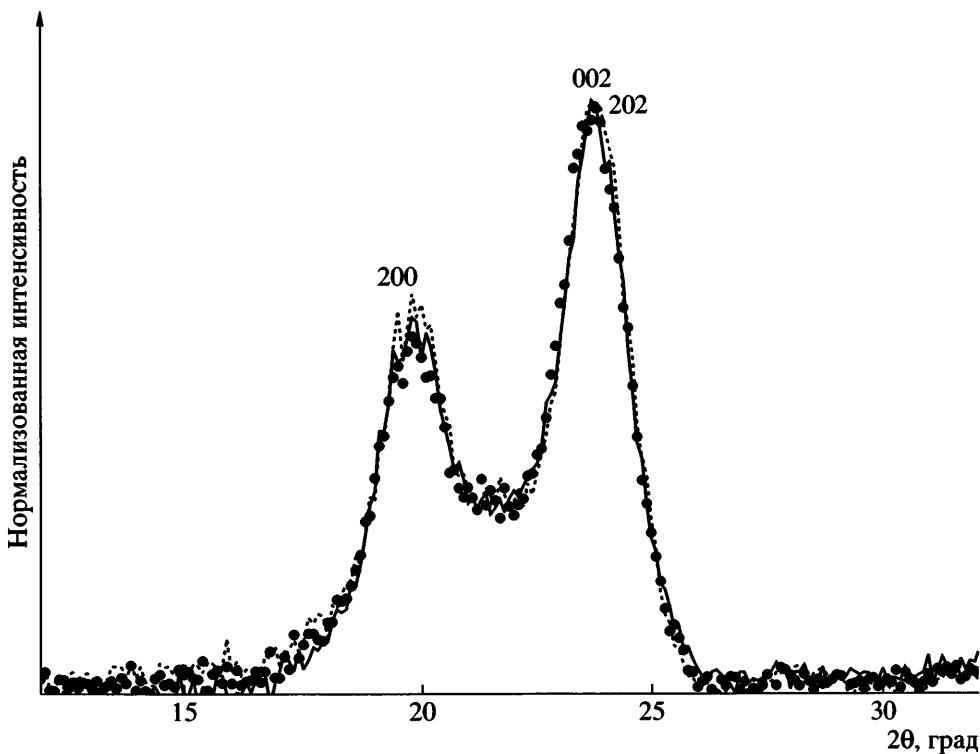
предварительным данным оптической микроскопии введение ТПФП в ПКА приводит к изменению типа морфологии с глобуллярного на ленточно-сферолитный.

Для получения дополнительной информации о предпочтительной ориентации молекул ПКА в неориентированных пленках, были проведены дополнительные рентгенодифракционные измерения в геометрии Дебая–Шеррера (на “просвет”), дающие информацию о структурных элементах, ориентированных параллельно плоскости образца (в случае дифракционной геометрии Брегга–Брентано, в экспериментальных дифрактограммах проявляются элементы структуры, предпочтительно ориентированные перпендикулярно поверхности исследуемого образца). Дифрактограммы трех исследованных образцов при съемке на “просвет” представлены на рис. 3. Помимо существенного уширения дифракционных

линий по сравнению с дифрактограммами отражения (рис. 1) из-за несоблюдения условий угловой фокусировки расходящегося рентгеновского пучка в геометрии Дебая–Шеррера, наблюдается существенное перераспределение относительных интенсивностей дифракционных линий. Так, дублет 002/202 оказывается существенно более интенсивным, чем линия 200. Этот результат в совокупности с обсужденными выше дифракционными измерениями в геометрии Брегга–Брентано подтверждает текстурирование в неориентированных пленках ПКА. Необходимо однако отметить, что дифрактограммы трех исследованных образцов при съемке на “просвет” неразличимы в пределах экспериментальной погрешности измерений, что, по всей видимости, указывает на меньшую чувствительность данной методики к небольшим изменениям структуры/морфологии полимерных образцов по сравнению с дифрактограммами отражения.

На основании исследований Holmes с соавторами [7], структура  $\alpha$ -фазы ПКА может быть описана следующим образом: молекулярная ось полимера совпадает с кристаллографической осью *b*; полимерные молекулы находятся в плоской зигзагообразной конформации (“ленты”), объединенные в слои (приблизительно в кристаллографической плоскости *ab*) за счет водородных связей  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ . Соседние Н-связанные ленты в слое сдвинуты относительно друг друга в направлении *b* на  $3/14$  трансляции, что обеспечивает оптимальное для образования водородных связей взаимное расположение карбонильных и аминных групп. Молекулы из соседних слоев, наложенных друг на друга в направлении *c*, расположены по типу “голова к хвосту”. Элементарная ячейка содержит четыре элементарных звена  $-\text{HN}-(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})-$ .

Таким образом, дифракционная линия 200 соответствует упорядоченности вдоль кристаллографической оси *a*, т.е. вдоль направления водородных связей между полимерными цепочками в слоях; дифракционная линия 002 определяется параллельным наложением Н-связанных слоев друг на друга; “смешанная” линия 202 более чувствительна ко взаимным ориентациям соседних Н-связанных слоев. Из сопоставления дифрактограмм отражения и пропускания можно заключить, что в пленках ПКА, формируемых из муравьинокислых растворов, кристаллиты  $\alpha$ -модифи-



**Рис. 3.** Экспериментальные дифрактограммы пленок ПКА, модифицированных ТПФП: сплошная линия – серийный ПКА; пунктируя линия – ПКА с 0.02% ТПФП; точки – ПКА с 0.25% ТПФП. Съемка “на просвет”.

кации ПКА располагаются таким образом, что водородно-связанные слои (кристаллографическая ось *a*) предпочтительно ориентируется перпендикулярно плоскости пленки.

Влияние ТПФП в процессе формирования пленок ПКА из раствора в муравьиной кислоте можно свести к повышению доли полимерных молекул в плоской *транс*-конформации (судя по всему, аморфный ПКА включает молекулы с большой долей *гош*-дефектов [18]) и способствованию формирования протяженных водородно-связанных слоев, ориентированных перпендикулярно плоскости пленки, как элементов структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев Г.И., Носов Н.М., Волохина А.В. Полиамидные волокна. М.: Химия, 1976.
2. Кукин Г.Н. Текстильное материаловедение. М.: Легпромбытиздат, 1992.
3. Дануссо Ф. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 2. С. 304.
4. Лебедева Т.Л., Шаповалов С.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1986.
5. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. М.; Л.: Химия, 1996. С. 1123.
6. Каргин В.А., Слонимский Г.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
7. Holmes D.R., Bunn C.W., Smith D.J. // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. P. 159.
8. Перепечко И.И., Яковенко С.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1166.
9. Аржаков М.С., Нечаева Е.В., Редько Н.В., Волков А.В., Вольинский А.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 66.
10. Гинзбург Б.М., Султонов Н., Шепелевский А.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 285.
11. Разумовский Л.П., Маркин В.С., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 863.
12. Storozhakova N.A., Zhelobryukhov V.F., Zauer E.A., Rakhimov A.I. // Russian Polymer News. New Jersey, USA. 2000. V. 5. № 3. P. 38.

13. Storozhakova N.A. // Russian Polymer News. New Jersy, USA. 2002. V. 7. № 4. P. 57.
14. Сторожакова Н.А., Голованчиков А.Б., Татарников М.К., Кузьмин В.С., Рахимов А.И., Федунов Р.Г. // Хим. волокна. 2002. № 4. С. 41.
15. Storozhakova N.A., Fedunov R.G., Babkin V.A., Rakhimov A.I., Danilin A.P., Zaikov G.E. // J. Balkan Tribological Association. 2004. T. 10. № 3. P. 318.
16. Сёренсон У., Кембел Т. Препартивные методы химии полимеров / Под ред. Рафикова С.Ф. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
17. Мидгли Д., Торенс К. Потенциометрический анализ воды / Под ред. Майрановского С.Г. М.: Мир, 1980. С. 404.
18. Murthy N.S., Curran S.A., Aharoni S.M., Minor H. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 3215.

## Effect of 1,1,5-Trihydroperfluoropentanol on the Structure of Unoriented Poly( $\epsilon$ -caproamide) Films

**I. A. Novakov<sup>a</sup>, N. A. Storozhakova<sup>a</sup>, Ya. V. Zubavichus<sup>b</sup>, A. P. Krasnov<sup>b</sup>, and V. V. Priimak<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Volgograd State Technical University,  
pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia

<sup>b</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

e-mail: organic@vstu.ru

**Abstract**—A change in the X-ray patterns of unoriented poly( $\epsilon$ -caproamide) films cast from poly( $\epsilon$ -caproamide) solutions in formic acid in the presence of 1,1,5-trihydroperfluoropentanol has been examined. It was shown that the polyfluorinated alcohol increases the proportion of polymer molecules in the planar *trans* conformation owing to their transition from the *gauche* conformation constituting the amorphous phase and facilitates formation of hydrogen-bonded layers of macromolecules oriented perpendicular to the film plane.