

05.1;12

©1995

О КОЭФФИЦИЕНТАХ ЛИНЕЙНОГО ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ МЕТИЛИРОВАННОГО ПОЛИАМИДА 12

Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Д. Нуралиев

Для всех исследованных до сих пор полимеров наблюдался отрицательный коэффициент теплового расширения α_c кристаллической решетки вдоль направления полимерной цепи [1^{-8}]. Это объяснялось тем, что, несмотря на увеличение длин межатомных связей с ростом температуры, одновременное усиление торсионных и изгибных колебаний полимерной цепи приводило к укорочению ее проекции на направление вдоль основного скелета. Только в случае ароматических полиамидов, в которых жесткость цепей, по-видимому, препятствует возникновению сильных торсионных и изгибных колебаний, приводящих к укорочению периода вдоль цепи, нами наблюдались значения α_c , близкие к нулю.

Однако в случае метилированного полиамида 12 (мПА-12), $[-(\text{CH}_2)_{11}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)-]_n$, нами наблюдалось большое по абсолютной величине и положительное по знаку значение α_c .

Экструдированные прутки мПА-12 диаметром 0.52 мм ориентировали в процессе одноосного растяжения со скоростью 10 мин^{-1} на 430% при комнатных условиях. Далее образцы мПА-12 отжигали вблизи температуры плавления (65°C) в течение 1 ч, а затем помещали в температурную камеру рентгеновского дифрактометра ДРОН-1.5. В рентгеновских экспериментах использовали CuK_α -излучение, фильтрованное Ni.

Предварительный рентгеноструктурный анализ показал, что рефлексы на рентгенограммах ориентированных образцов мПА-12 хорошо согласуются с орторомбической элементарной ячейкой с параметрами $a = 8.93 \text{ \AA}$, b (ось цепи) = 28.63 \AA , $c = 8.01 \text{ \AA}$.

На рис. 1 представлены профили меридиональных рефлексов 020 кристаллической решетки мПА-12, измеренные при различных температурах. Видно смещение рефлексов в сторону меньших углов с ростом температуры, что означа-

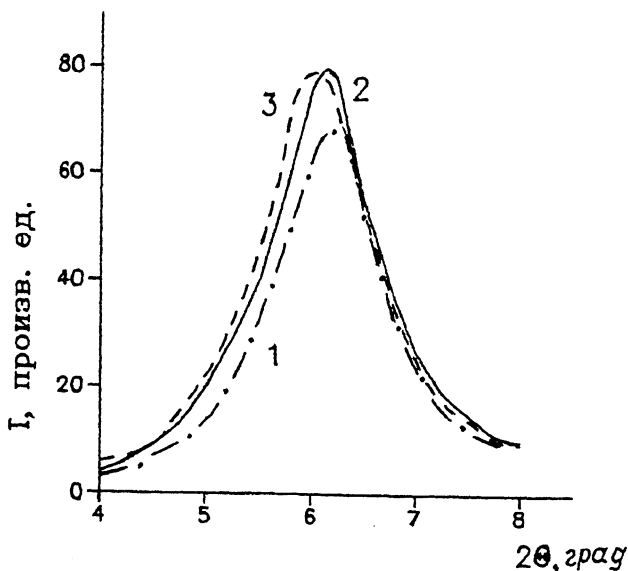


Рис. 1. Изменения меридиональных рефлексов большеугловых рентгенограмм ориентированного мПА-12: 1 — $T = 10^\circ\text{C}$, 2 — 50°C , 3 — 60°C .

ет увеличение соответствующих межплоскостных расстояний. Аналогичные измерения были проведены для рефлексов 200 и 002, отражающих периодичность решетки в направлениях, перпендикулярных цепи. По смещениям рефлексов были построены температурные зависимости соответствующих межплоскостных расстояний (рис. 2), а далее проведена оценка коэффициента линейного теплового расширения α_{hkl} решетки в различных кристаллографических направлениях. В первом приближении можно считать величину α_{hkl} постоянной в области температур $20\text{--}40^\circ\text{C}$, а затем она резко увеличивается в области температур $40\text{--}50^\circ\text{C}$. В результате получили, что в области температур $20\text{--}40^\circ\text{C}$: α_{020} (вдоль цепи) $= 2 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{200} = 1.3 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{002} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$. Соответственно для области температур $50\text{--}60^\circ\text{C}$ получили: $\alpha_{020} = 6.2 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{200} = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$, $\alpha_{002} = 7.8 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$. Возможно, положительное значение α_{020} объясняется сильной скрученностью конформации мПА-12 в решетке. Действительно, значение периода идентичности вдоль цепи $b = 28.63 \text{ \AA}$ короче периода идентичности для максимально вытянутой конформации на 3.85 \AA . Эта разница огромна по сравнению с аналогичными величинами для других полиамидов ($0.1\text{--}0.9 \text{ \AA}$).

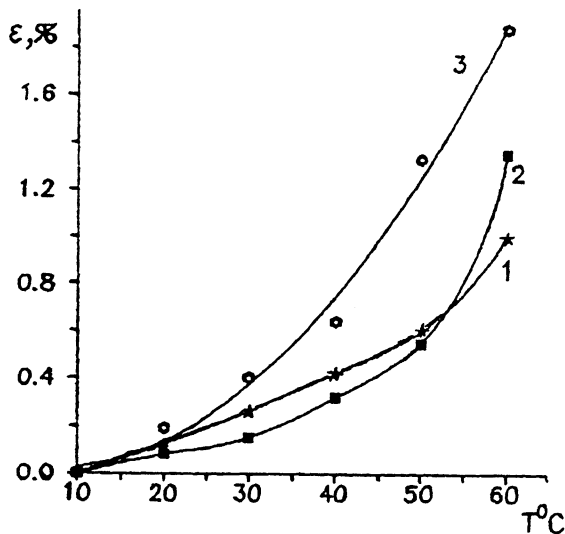


Рис. 2. Относительное увеличение межплоскостных расстояний ростом температуры: 1 — по рефлексу 200, 2 — 002, 3 — 020.

“Скрученность” цепи в решетке, по-видимому, препятствует сильному влиянию торсионных и изгибных колебаний на укорочение цепи с ростом температуры, и в этом случае превалирует удлинение межатомных расстояний в цепи. Эта же “скрученность”, очевидно, является причиной чрезвычайно низкого значения модуля упругости кристаллической решетки вдоль направления полимерной цепи, что будет предметом отдельного сообщения.

Авторы признательны Р. Пуффру и Я. Стехличеку из Института макромолекулярной химии Чешской АН за предоставление исходных образцов.

Один из авторов (Б.М. Гинзбург) признателен Международному научному Фонду и правительству Российской Федерации за выделение гранта NJ5L100, благодаря которому стало возможным его участие в данном исследовании.

Список литературы

- [1] Slichter W.P. // J. Polymer Sci. 1958. V. 35. N 128. P. 77.
- [2] Wakelin J.H., Sutherland A., Beck L.R. // J. Polymer Sci. 1960. V. 42. N 139. P. 278.
- [3] Cole E.A., Holmes D.R. // J. Polymer Sci. 1960. V. 46. N 147.
- [4] Гойцман А.Ш., Осокин Г.А., Конкин А.А. // Высокомолекул. соед. Сер. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1642.
- [5] Kobayashi Y., Keller A. // Polymer. 1970. V. 11. P. 114.

- [6] *Davis G.T., Eby R.K., Colson J.P.* // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 4316.
[7] *Chen F.C., Choy C.L., Wong S.P., Young K.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. N 6. P. 971.
[8] *Дадобаев Г., Слуцкер А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1616.

Поступило в Редакцию
1 сентября 1995 г.

Институт проблем
машиноведения РАН
Санкт-Петербург

Таджикский государственный
университет
