

Gitterstrukturen mit räumlichen Wasserstoffbrückensystemen und Gitterumwandlungen bei Polyamiden

Von G. F. SCHMIDT und H. A. STUART

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Mainz
(Z. Naturforsch. 13 a, 222–225 [1958]; eingegangen am 21. Dezember 1957)

8-Nylon zeigt bevorzugt eine monoklin entartete Gitterstruktur, bei der $a=b$ und $\gamma=60^\circ$ wird. Sie beruht darauf, daß an Stelle des bekannten Rostenebensystems ein räumliches Wasserstoffbrückensystem tritt. Dieses räumliche Netzwerk macht eine direkte höhere Orientierung unmöglich. Auch die triklinen Hochtemperaturmodifikationen von 7-, 11-, 6,6- und 8,10-Nylon stellen räumliche H-Brückensysteme dar. Die Gründe für die Entstehung und Stabilität solcher räumlicher Netzwerke werden diskutiert.

Wir haben bei einer größeren Reihe von Polyamiden vergleichende Untersuchungen der Gitterstrukturen in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen durchgeführt. Es zeigt sich, daß bei 7-, 11-, 6,6- und 8,10-Nylon reversible Umwandlungen¹ auftreten, aber nicht bei 6,10-Nylon, wie gelegentlich vermutet worden ist. In allen Fällen handelt es sich um die Umwandlung einer triklinen Form in eine ebenfalls trikline Hochtemperaturmodifikation, die man als *pseudohexagonal* bezeichnen kann, da die Projektionen a' und b' der Kanten a und b der Elementarzelle auf eine zur Kettenrichtung senkrechte Ebene gleich werden und der von ihnen eingeschlossene Winkel 60° wird. Der Nachweis, daß das Gitter immer noch triklin ist, wurde durch Aufnahmen des Faserdiagramms oberhalb der Umwandlungstemperatur erbracht, und zwar bei 6,6-, 8,10- und 11-Nylon.

Der Verlauf der Elementarzellenbestimmungsstücke mit der Temperatur wurde bis in den Schmelzbereich gemessen. Aus der Abb. 1 erkennt man, daß die Abstände wie bei einer Umwandlung zweiter Ordnung sich nicht sprunghaft, sondern stetig ändern. Gleichzeitig sind also die RÖNTGEN-Dichten bekannt, vgl. Tab. 1, und damit ist die Möglichkeit gegeben, den kristallinen Anteil als Funktion der Temperatur wesentlich sicherer zu bestimmen als bisher, vorausgesetzt natürlich, daß neben der stabilen Gitterform nicht noch andere metastabile Formen vorliegen.

Beim 8-Nylon tritt eine sehr stabile monokline Form auf, bei der $a=b$ und der Winkel $\gamma=60^\circ$ ist, vgl. Abb. 2*. Wir möchten diese Form, die wegen der fehlenden Symmetrieelemente nicht im eigentlichen Sinne hexagonal ist, siehe weiter unten, als mono-

klin entartet bezeichnen. Man erhält sie stets aus der Schmelze; sie bleibt auch beim Tempern und beim Verstreichen erhalten. Die normale monokline

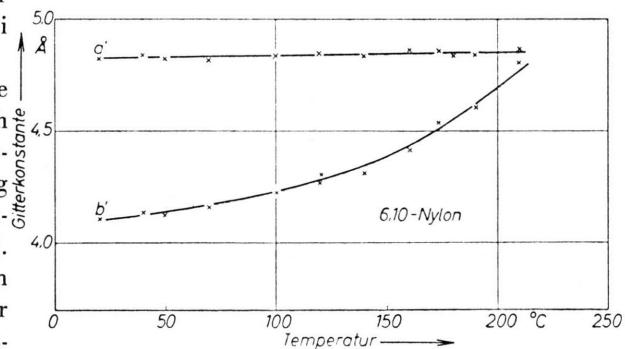
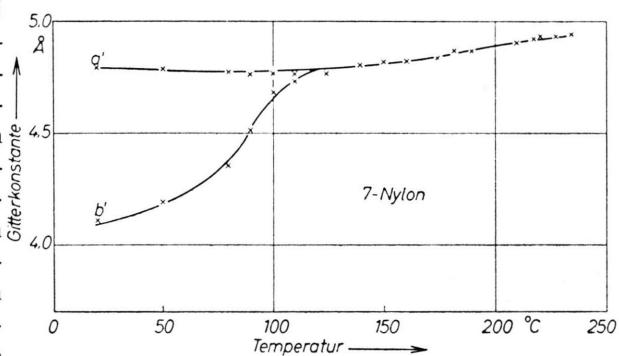


Abb. 1. Temperaturverlauf der Kettenabstände a' und b' für 7- und 6,10-Nylon.

Form $a \neq b$ erhält man nur bei der Kristallisation aus Lösung. Daß diese Form allgemein die stabilere ist, erkennt man daraus, daß ihre a - und b -Perioden erst im Schmelzbereich gleich werden. Außerdem ist

* Die Umwandlung bei 6,6- und 11-Nylon hat schon R. BRILL gefunden, J. prakt. Chem. 164, 49 [1942] bzw. die Makromol. Chemie 28/29, 294 [1956].

* Abb. 2 auf Tafel S. 230 a.



Substanz	RÖNTGEN-Dichte ρ_R				
	20° C	50° C	100° C	150° C	200° C
6,10-Nylon	1,17	1,16 ₅	1,14	1,10	1,04
7-Nylon	1,20	1,19	1,10 ₅	1,06 ₅	1,03 ₄
8-Nylon mon. entartet	1,09	—	1,06 ₅	—	1,02 ₇
8-Nylon monoklin	1,17 ₆	—	1,15	—	1,10

Tab. 1.

diese Form infolge des Wegfalls der Torsionsenergie, s. weiter unten, und der dichteren Packung energetisch bevorzugt.

Eine nähere Betrachtung der Anordnung und gegenseitigen Absättigung der Wasserstoffbrückenpartner zeigt, daß sich bei der entarteten Form keine Rostebenen, sondern ein räumliches H-Brückensystem ausbildet. Der Umstand, daß beim 8-Nylon sowohl die *a*- wie die *b*-Periode 9,6 Å beträgt, d. h., daß offensichtlich beide Abstände durch CO—HN-Brücken fixiert sind, zeigt zunächst, daß die Wasserstoffbrücken auf beide Richtungen verteilt sein müssen. Ob eine wirklich hexagonale Zelle mit einer sechszähligen Symmetriechse oder eine monoklin entartete vorliegt, kann voraussetzungslös nur mit Hilfe von sehr exakten Intensitätsmessungen entschieden werden. Bei Polyamiden ist eine sechszählige Symmetriechse aber von vornherein sehr unwahrscheinlich. Nur bei geeigneter Verdrillung der Ketten und passenden Längsversetzungen der Ketten in der *c*-Richtung wäre eine gleiche Verteilung aller möglichen Wasserstoffbrücken auf drei um 120° versetzte Richtungen denkbar. Dann müßten aber auch entsprechende neue Perioden in der *c*-Richtung auftreten, was wir nicht beobachtet haben. Denkt man sich diese Symmetrie durch statistisch schwankende Verdrillungen und Versetzungen entstanden, so ist eine instabile hexagonal-smektische Form zu erwarten, die ein RÖNTGEN-Diagramm mit kontinuierlich geschwärzten Schichtlinien liefert. Man erhält sie bei Polyamiden stets, wenn auch wie z. B. beim 8-Nylon erst bei sehr scharfem Abschrecken aus der Schmelze.

Die Entstehung eines räumlichen Netzwerkes von H-Brücken, die nur auf zwei, einen Winkel von 60° einschließende Ebenen verteilt sind, also ein monoklin entartetes Gitter ergeben, läßt sich an Hand der Abb. 3 verstehen, die an die übliche Darstellung eines Rostebensystems in der (010)-Ebene anknüpft. Durch eine 60°-Drehung jeder zweiten

OCNH-Gruppe der Kette um deren Längsachse entstehen auch H-Brücken in der (110)-Ebene, so daß insgesamt wieder alle H-Brückenpartner abgesättigt

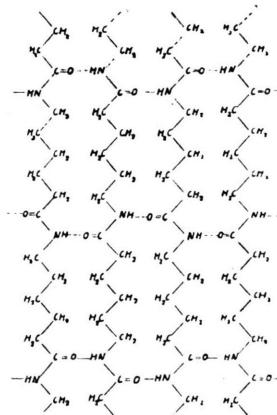


Abb. 3. Entstehung eines räumlichen H-Brückensystems aus dem Rostebensystem durch Drehung jeder zweiten OC—NH-Gruppe; ausgezogene Brücken in der 010-Ebene, gestrichelte Brücken in der 110-Ebene.

und gleichmäßig auf die (010)- und die (110)-Ebene verteilt sind, vgl. auch das Schema der Abb. 4. An Hand dieser Abbildungen erkennt man ferner,

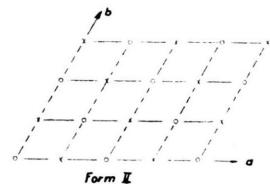
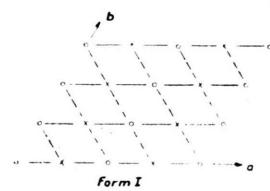


Abb. 4. Schema der Kettenrichtungen senkrecht zur Basis-ebene beim monoklin entarteten und dem monoklinen Gitter.

daß es zwei gleichwertige, röntgenographisch nicht unterscheidbare Strukturen gibt, bei denen ein ideales Rostebenensystem auftritt, das durch alternierende 60° -Verdrillung in ein ideal geordnetes räumliches H-Brückensystem der eben geschilderten Art überführt werden kann. So entsteht aus der Form I durch die obige Verdrillung ein weiteres H-Brückensystem in der (110)-Ebene. Durch Versetzen der (010)-Ebenen in der *a*-Richtung um einen Kettenabstand entsteht aus I die dazu spiegelsymmetrische Form II, in der zunächst nur H-Brücken in der (010)-Ebene vorhanden gedacht seien. Durch Drilling können nun Brücken in der (100)-Ebene erzeugt werden. Jede Kette hat immer 6 gleichweit entfernte Nachbarn, von denen zwei gleich- und vier entgegengesetzt gerichtet sind. Da mit 60° -Drehungen immer nur eine zusätzliche H-Brückenebene aufgebaut werden kann [nämlich bei I die Ebene (110), bei II die Ebene (100)], erreicht das Gitter keine hexagonale Symmetrie, ist also noch monoklin entartet.

Um die monoklin entartete Form in die monokline mit einem Rostebenensystem oder um eine entartet monokline Form in eine andere monoklin entartete zu überführen, muß die Hälfte aller H-Brücken vorübergehend gelöst werden. Außerdem ist im zweiten Fall, z. B. für die Überführung von I nach II eine Versetzung der *ac*-Ebenen um einen Kettenabstand erforderlich.

Mit steigender Temperatur werden die Voraussetzungen für die Ausbildung eines räumlichen Netzwerkes immer günstiger, weil durch die Torsionsschwingungen die Kettenabstände quer zur *ac*-Ebene mit wachsender Temperatur anomal stark vergrößert werden, vgl. Abb. 1. Durch die Anordnung und die Zahl der H-Brückenpartner wird dann die Lage des Umwandlungs- und Schmelzpunktes bestimmt. Dabei kann der durch den Verlauf der Kurve extrapolierbare „Umwandlungspunkt“, wie z. B. beim 6-Nylon oder 6,10-Nylon, auch oberhalb des Schmelzpunktes liegen. Das erklärt vielleicht den zunächst überraschenden Befund, daß die monoklin entartete Form beim 8-Nylon bis in den Schmelzbereich hinein stabil bleibt.

Die zum Aufbau des monoklin entarteten Gitters erforderliche zusätzliche Torsionsenergie der Ketten wird ja mit steigender Zahl der zwischen den Brücken liegenden CH_2 -Gruppen immer geringer. Vielleicht liegt darin der Grund, daß diese Form beim 8-Nylon leichter auftritt als beim 6-Nylon, bei

dem ja die räumliche Gruppierung der H-Brückenpartner dieselbe ist.

Der Aufbau eines geordneten H-Brückensystems mit einer 6- bzw. 3-zähligen Symmetrieadhse dürfte kinetisch sehr schwer realisierbar sein. Die Ursache der Bevorzugung der entarteten Form gegenüber der monoklinen beim Abkühlen aus der Schmelze möchten wir darin sehen, daß zunächst immer ein hexagonal-smektales System mit statistisch räumlich verteilten H-Brücken entsteht, aus dem sich bei genügender Kettenbeweglichkeit trotz eines gewissen zusätzlichen Energieaufwandes leichter räumlich geordnetes als ein ebenes H-Brückensystem entwickelt.

Die Hochtemperaturmodifikationen von 6,6-, 8,10-, 7- und 11-Nylon sind triklin, die Kettenabstände aber in zwei Richtungen gleich (*pseudohexagonales* System), d. h., daß hier ebenfalls ein räumliches System von H-Brücken auftritt. Zu seiner Ausbildung sind hier allerdings noch passende Längsversetzungen in der Kettenrichtung nötig, was zu einer zur Kettenrichtung geneigten (001)-Ebene, d. h. zu einer triklinen an Stelle einer monoklin entarteten Zelle führt. Nun sind aber z. B. beim 11-Nylon die bei einer regelmäßig abwechselnden Verteilung der H-Brücken auf die *a*- und *b*-Richtungen zu erwarten höhern, doppelten und evtl. dreifachen Perioden in Kettenrichtung, bzw. die entsprechenden Ausschüttungen im RÖNTGEN-Diagramm nicht zu beobachten. Die zwangloseste Deutung dieses Befunds ist die Vorstellung, daß die H-Brücken in jedem Augenblick zwar der Zahl nach gleich, aber nicht wie beim 8-Nylon regelmäßig auf die verschiedenen Ebenen (100), (010) bzw. (110) verteilt sind (dynamische Gleichgewichtsverteilung).

Unsere Vorstellung, daß beim Übergang vom Rostebenen- zum Raumnetzsystem die Zahl der H-Brücken im wesentlichen unverändert bleibt, wird durch die Beobachtungen von WILHOIT und DOLE² bestätigt, die aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen von 6,6-Nylon schließen konnten, daß die Umwandlungsenergie im Vergleich zur Schmelzenergie sehr klein sein muß. Wahrscheinlich ist sie einfach auf die Zunahme der Energie der Torsionsschwingungen zurückzuführen.

Da bei allen Gitterstrukturen mit einem räumlichen H-Brückensystem keine Gleitebenen auftreten können, muß der Dehnungs- und Orientierungsmechanismus beim Verstrecken ein anderer sein als

² R. C. WILHOIT u. M. DOLE, J. Phys. Chem. **57**, 14 [1953].

Typ	T_s	T_u	aus der Schmelze abgeschreckt	auskristallisiert aus der Schmelze	aus Lösung	Hochtemperaturmodifikation
6-Nylon	223°	—		monoklin (triklin)	monoklin (triklin)	—
7-, „	217°	120°		triklin	triklin	triklin-pseudo-hexagonal
8-, „	202°	—		monoklin entartet	monoklin (triklin)	—
11-, „	193°	100°	hexagonal	triklin (monoklin)	triklin	triklin-pseudo-hexagonal
4,10-, „	254°	—	smektisch	triklin	triklin	—
4,12-, „	245°	—				—
6,6 - „	260°	160°				triklin-pseudo-hexagonal
6,10-, „	216°	—				—
8,10-, „	207°	105°				triklin-pseudo-hexagonal

Bemerkung: Im Gegensatz zu allen anderen Formen ist bei der monoklin-entarteten Struktur des 8-Nylon keine sog. höhere Orientierung (Walztextur) zu erzielen.

Tab. 2. Gittereigenschaften von Polyamiden.

bei den Polyamiden mit Rostebenen. Damit erklärt sich auch die Beobachtung, daß man beim 8-Nylon im Gegensatz zu 6-Nylon usw. durch Pressen keine höhere Orientierung erzielen kann.

Ferner sei noch bemerkt, daß das 11-Nylon aus dem triklinen Zustand verstreckt immer hexagonal-smekatisch wird (ein nicht sehr scharfer Äquatorreflex und kontinuierlich geschwärzte Schichtlinien). Erst beim nachträglichen Temperiern entsteht die trikline Form. Das steht in ausgesprochenem Gegen-

satz zum Perlon, wo man normalerweise beim Verstrecken die monokline Form findet. Diese Neigung zur Ausbildung mesomorpher Formen dürfte seinen Grund darin haben, daß das 11-Nylon maximal nur etwa die Hälfte der Wasserstoffbrücken wie das 6-Nylon hat, so daß der Abstand der Ketten weniger fixiert ist, Verdrillungen und Verbiegungen der Ketten also leichter möglich sind.

In Tab. 2 sind einige wesentliche Ergebnisse unserer Messungen zusammengestellt.