

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

### О СТРУКТУРЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ *n*-ПАРАФИНОВ

А. И. Китайгородский, Ю. В. Мнюх

Установленное в [1] правило взаимной растворимости двух *n*-парафинов, согласно которому при одинаковых условиях растворимость молекул с более длинной цепью меньше, чем молекул с более короткой цепью, дает новый толчок для исследования структуры твердых растворов *n*-парафинов. Этот вопрос представляет значительный интерес для понимания свойств молекулярной алифатической цепочки, а следовательно, и для понимания структуры высокополимеров.

Проблема упаковки молекул в твердых растворах *n*-парафинов и их производных давно уже привлекала внимание исследователей. Генгстенберг [2], изучая смеси *n*-парафинов от  $C_{60}$  до  $C_{80}$ , не нашел длинных периодов  $d_{00l}$  и в связи с этим предложил схему кристаллической структуры

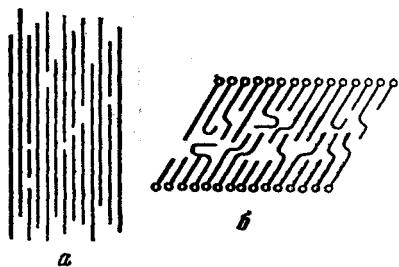


Рис. 1: а — модель структуры твердого раствора системы цепочечных молекул, сохраняющих плоско-зигзагообразную форму цепи атомов углерода, с беспорядочным расположением концов; б — модель структуры твердого раствора системы цепочечных молекул с «гетеро»-атомами в молекулярных цепях, расположенными в параллельных эквидистантных плоскостях

твердых растворов, согласно которой концы цепей, сохраняющих плоский алифатический зигзаг, располагаются хаотически при полном порядке в боковой укладке (рис. 1, а). Однако в дальнейшем все исследователи в этой области на различных объектах всегда обнаруживали указанные длинные периоды и возможно, что при усовершенствовании техники эксперимента и на объектах Генгстенберга рефлексы  $(00l)$  могли бы быть найдены.

Отт и Слегл [3] на смесях жирных кислот от  $C_{10}$  до  $C_{18}$  обнаружили нечто вроде правила Вегарда — плавное линейное изменение длинного периода с изменением состава смеси.

Гесс и Киссиг [4] исследовали смеси мыл. Наличие острых рефлексов на рентгенограммах и непрерывное их изменение вместе с изменением состава они трактуют так, как это показано на рис. 1, б: концевые полярные группы упаковываются правильными плоскостями, расположенными эквидистантно, а противоположные концы цепей, изгибаясь, упаковываются достаточно плотно, так как гибкость цепочки  $—CH_2—CH_2—$   $—CH_2—CH_2—$  весьма велика. Эти авторы полагают, что такая картина верна и для других цепочечных соединений, имеющих «гетеро»-группы: жирных кислот, эфиров жирных кислот, кетонов и др., указывая, что для самих *n*-парафинов эта модель вряд ли применима. Однако Пайпером и сотр. [5] в смесях *n*-парафинов, отличающихся по длине на одну-две  $CH_2$ -группы, наблюдались четкие  $(00l)$ -рефлексы. Эвальд [6], Гесс и другие

исследователи объясняют это небольшим различием в длине цепи у смешиемых компонентов; и в этом случае через концы молекул можно провести плоскости, хотя и менее строго, причем такое представление совместимо с наличием острых рефлексов для низких порядков. Из сказанного следует, что о структуре твердых растворов парафинов имеется пока еще мало сведений.

Идея нашего исследования состояла в следующем. Данные, приведенные в [1], указывали на возможное существование двух различных механизмов образования твердых растворов, зависящих от того, является ли «растворителем» парафин с более длинной или с более короткой цепью. Это можно было проверить путем экспериментального исследования зависимости длинного периода от состава смеси. Выбор бинарных систем

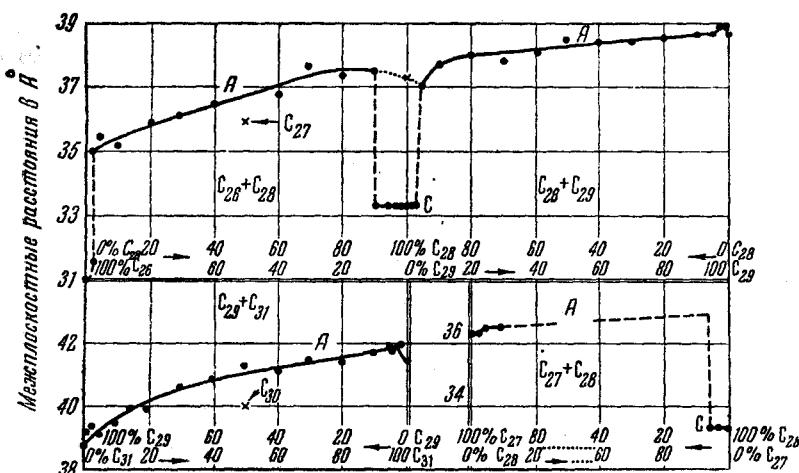


Рис. 2. Диаграммы зависимости большого межплоскостного расстояния от процентного состава для некоторых бинарных систем н-парафинов, исследованные Пайпером и сотр. [4].

для экспериментального исследования диктовался тем, что структуры компонентов должны быть изоморфны, образовывать непрерывный ряд твердых растворов в большом диапазоне концентраций и различаться на максимально большое число  $\text{CH}_2$ -групп. Последнее, в отличие от работ Пайпера и сотрудников (полученные этими исследователями диаграммы приведены на рис. 2; компоненты в бинарных смесях отличаются лишь на 1—2 метиленовые группы), дает возможность более детально установить форму кривой зависимости длинного периода от процентного состава.

Этим условиям отвечали выбранные для исследования системы н-парафинов  $\text{C}_{20} + \text{C}_{29}$  и  $\text{C}_{30} + \text{C}_{31}$ . Диаграммы состояния этих бинарных систем, исследованные Нечитайло [7], показывают непрерывную растворимость во всем диапазоне концентраций. Конечно, желательно было бы еще больше увеличить разницу в длинах компонентов и не исключено, что такие системы можно найти, но второе условие накладывает ограничение в этом отношении. Так, система  $\text{C}_{20} + \text{C}_{30}$  дает эвтектику во всем диапазоне концентраций.

Рентгеновская съемка производилась при помощи специально сконструированной камеры для изучения рентгеновского рассеяния в области малых углов [8]. Результаты приведены в таблице и на графиках рис. 3, а. Экспериментальные точки, примыкающие к осям ординат, рассмотрению не подлежат, так как использованные для приготовления смесей препараты н-парафинов содержат в качестве загрязняющих примесей некоторое количество соседних гомологов, которое может быть сравнимо с количеством «полезной» примеси. На кривых отчетливо выявляется весьма резкий

излом, указывающий на различия в характере процесса образования твердых растворов в зависимости от того, является ли доминирующей структура более длинного или более короткого компонента.

Таким образом, линейного изменения большого межплоскостного расстояния в зависимости от процентного состава нет. В обоих случаях кривая лежит выше прямой линии, соединяющей точки, отвечающие исходным веществам. Заметим, что упомянутая кривая представляет собой также кривую изменения объема элементарной ячейки кристаллов твердого раствора при условии, что величина  $S_0 = a_0 b_0$ , характеризующая плотность боковой упаковки, не зависит от состава. Как и следовало ожидать, это условие соблюдается, что было подтверждено экспериментально: для состава  $C_{30}(40\%) + C_{36}(60\%)$  имеем  $S_0 = 36,91 \text{ kX}^2$ , а для  $\eta\text{-}C_{30}$  соответствующее значение равно  $36,92 \text{ kX}^2$ . Расхождение — в пределах ошибок опыта. Поскольку средняя масса молекулы в твердом растворе меняется

$C_{30} + C_{34}$		$C_{30} + C_{36}$	
к-во $C_{30}$ , %	большое межплоскостное расстояние ( $\text{kX}$ )	к-во $C_{30}$ , %	большое межплоскостное расстояние ( $\text{kX}$ )
100	40,67	100	40,67
98	40,67	98	41,00
95	41,00	90,3	41,68
85,4	41,80	80	42,50
78	42,19	72	43,20
70,8	42,37	63,6	43,92
60	42,88	52	44,68
50	43,26	39,8	45,68
37	43,82	30	45,90
30	43,95	20	46,31
23,4	44,06	11,6	43,38
10	44,25	5	46,93
6,9	44,36	0	46,61
2	44,53		
0	44,66		

ся линейно с изменением состава, а плотности компонентов почти одинаковы, то по приведенным кривым можно судить об относительной плотности кристаллов твердых растворов. При растворении парафина с более короткой цепью мыслится структура без искажений вплоть до такого процентного состава, когда коэффициент упаковки существенно падает. С этой точки зрения схеме, приведенной на рис. 4, больше отвечала бы зависимость с горизонтальным участком кривой, которая приведена на

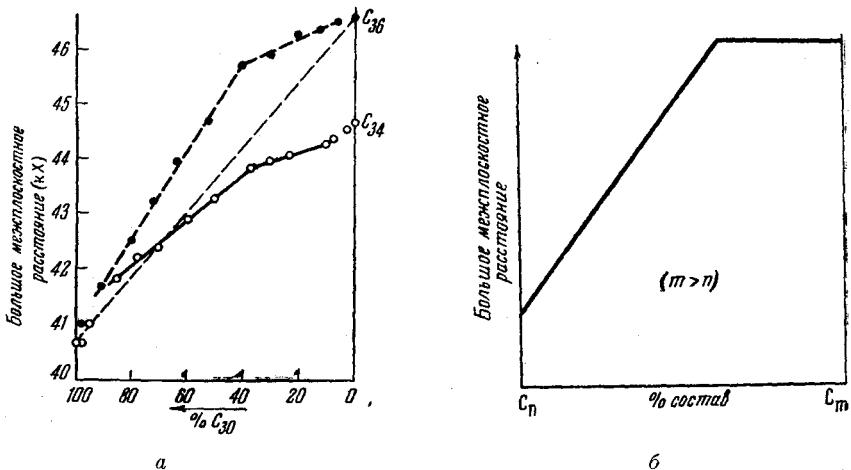


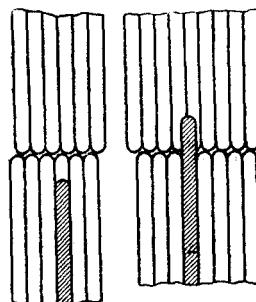
Рис. 3: а — диаграммы зависимости большого межплоскостного расстояния от процентного состава для системы  $n$ -парафинов  $C_{30} + C_{34}$  и  $C_{30} + C_{36}$ ; б — дан для сравнения. Пояснения в тексте

рис. 3,б. Экспериментально же обнаруживается некоторый отход от такого механизма образования твердых растворов, при котором пустоты, возникающие от замены длинной молекулы на короткую, не заполняются.

Результаты этого исследования показывают, что структура терпит более значительные изменения в том случае, если искажения, имеющие

место при наложении слоев, вызваны появлением выступов, а не впадин. Они находятся в соответствии с выводами, сделанными в (1), и кажутся вполне естественными, ибо кривая межмолекулярного (ван-дер-ваальсова) взаимодействия идет круто в сторону отталкивания и полого в сторону притяжения; таким образом, сохранение пустот без искажения структуры связано с меньшим повышением энергии, нежели чем дополнительные сжатия в области выступов.

Рис. 4. Схематическое изображение упаковки концов линейных молекул, иллюстрирующее меньшую энергетическую выгодность «выступов» по сравнению с «пустотами»



Наконец, важно подчеркнуть, что изложенные в настоящей работе опытные данные противоречат любой попытке объяснить строение твердых растворов *n*-парафинов при помощи той или иной идеальной кристаллической решетки (например, чередованием слоев в кристалле) без существования нерегулярностей в области концевых групп.

#### Выводы

Исследована зависимость большого межплоскостного расстояния от состава смеси в бинарных системах *n*-парафинов  $C_{30} + C_{34}$  и  $C_{30} + C_{36}$  при помощи рентгеновской съемки в камере малых углов. Характер найденной зависимости указывает на наличие двух различных механизмов образования твердых растворов, один из которых отвечает случаю, когда «растворителем» является компонент с более длинной алифатической цепью, а другой — обратному случаю. Установлено, что в области концевых групп в твердых растворах *n*-парафинов имеют место искажения плоско-зигзагообразной формы цепей.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17 XI 1958

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китаigorодский, Ю. В. Мнюх, Н. А. Нечитайло, Кристаллография, 3, 298, 1958.
2. J. Hengstenberg, Ann. Physik., 84, 272, 1927.
3. E. Ott, F. B. Slagle, J. Phys. Chem., 37, 257, 1933; J. Am. Chem. Soc., 55, 4404, 1933.
4. K. Hess, H. Kiessig, Chem. Ber., 81, 327, 1948.
5. S. H. Piper, D. Brown, S. Dumont, J. Chem. Soc., 127, 2194, 1925; S. H. Piper и др., Biochem. J., 25, 2072, 1934.
6. P. P. Ewald, Handb. d. Physik, herausgeg. von H. Geiger u. K. Scheel, Bd. 23, 2, Tl. Springer — Verlag, 1933, S. 442.
7. Н. А. Нечитайло и др., Докл. АН СССР, 116, 613, 1957; А. В. Топчиев, Н. А. Нечитайло и др., Докл. АН СССР, 117, 629, 1957.
8. Ю. В. Мнюх, Зав. лаб., 24, 644, 1958.

#### ON THE STRUCTURE OF SOLID SOLUTIONS OF *n*-PARAFFINS

*A. I. Kitaigorodskii, Yu. V. Mnyukh*

#### Summary

The dependence of  $d_{001}$  on the mixture composition of the binary *n*-paraffin system  $C_{30} + C_{34}$  and  $C_{30} + C_{36}$  has been investigated by means of x-ray photographic, using a low angle camera. The character of the relation indicates the existence of two different mechanisms for the formation of the solid solutions, one corresponding to the case, when the component with longer aliphatic chain is the «solvent» and the other to the reverse. The distortion of plane-zigzag form of the chain was found to take place in the field of terminal groups in solid solution of *n*-paraffins.