

УДК 678.01:53+678.744

**ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

***B. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Л. А. Волкова***

Как было установлено, при определенных условиях полимеризации метилметакрилата образуются макромолекулы, имеющие различное стереорегулярное строение [1—4]. Это изотактический и синдиотактический полиметилметакрилат (ПММА) и блок-сополимер. Эти полимеры обладают способностью к кристаллизации и различаются по рентгенограммам, по температуре стеклования, по температуре плавления кристаллитов и по плотности. ИК-спектры их тоже различны. Так, в работе [5] было установлено, что синдио-ПММА в аморфном состоянии характеризуется полосами поглощения 1482, 1060, 910, 822  $\text{см}^{-1}$ , которые в изо-ПММА наблюдаются в виде очень слабого поглощения. Рентгенографическим исследованием ориентированных образцов была определена элементарная ячейка изо-ПММА и установлено, что эта форма ПММА кристаллизуется в виде спирали  $5_2$  с периодом идентичности 10,55 Å вдоль оси спирали [6]. Данные по рентгенографическому исследованию синдио-ПММА не столь надежны, однако предполагается, что синдио-ПММА имеет спираль  $10_4$ . В работе [7] нами были изучены ИК-спектры аморфного и закристаллизованного изо-ПММА и установлено, что его кристаллическое состояние характеризуется полосами поглощения 1560 и 1580  $\text{см}^{-1}$ .

Настоящее исследование посвящено изучению кристаллических образцов изо- и синдио-ПММА тремя методами: ИК-спектроскопии, рентгенографии и поляризационной микроскопии.

Изо- и синдио-ПММА были получены по способу, описанному в работе [4]\*. Исследовали две фракции ПММА — растворимую и нерастворимую в ацетоне. Пленки приготавливали из раствора в хлороформе путем их формования на пластинки из КВг или на стекло. Исходные пленки, приготовленные из растворимой и нерастворимой фракций, были аморфны. Кристаллизацию осуществляли набуханием пленок в 4-гептаноне в течение 16 час. при комнатной температуре, затем пленки высушивали. Нагревание таких пленок при 100—120° в течение 2 час. увеличивает их кристалличность. Кристаллизацию полимера фиксировали рентгенографически и по ИК-спектрам. Закристаллизованные пленки изо-ПММА ориентировали путем вытяжки их в 10 раз при 70°. Спектры регистрировали на спектрометре UR-10. Поляризаторами служили пленки из селена, которые помещались в двух каналах спектрометра.

При исследовании двух фракций ПММА было установлено, что не растворимая в ацетоне фракция кристаллизуется значительно лучше, чем растворимая. Можно было предполагать, что растворимая и нерастворимая фракции в изо- и синдио-ПММА отличаются по степени микротактичности. Однако сопоставление интенсивностей полос 1482, 1060, 910 и 822  $\text{см}^{-1}$  в спектрах растворимой и нерастворимой фракций позволяет считать, что микротактичность этих фракций практически одинакова.

\* Выражаем благодарность А. А. Короткову, С. П. Миценгендлер и В. Н. Красулиной за предоставленные образцы стереорегулярного ПММА.

Малое различие в микротактичности этих фракций было установлено и методом ядерного магнитного резонанса, который показал, что степень изотактичности растворимой и нерастворимой фракций для изотактического образца составляет  $\sim 80\%$ . Такое определение было проведено по способу, описанному в [8] \*. Различная способность к кристаллизации этих фракций, вероятно, связана с их различной стереоблочностью, т. е. молекулярные цепи в плохо растворимой фракции состоят из больших стерео-

#### ИК-спектры изо- и синдио-ПММА в аморфном и закристаллизованном состояниях

Изотактический			Синдиотактический			
аморф- ный, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	кристалличес- кий, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	поляри- зация	аморф- ный, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	кристалличес- кий, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$		отнесение
1730	1730	$\sigma$	1730	1730	$\nu(c = O)$	
$\sim 1590$	1580	$\pi$	$\sim 1590$	1580		Кристаллические
	1560	$\sigma$		1560		
1482*	1482*	$\sigma$	1482	1482	$\delta_a(a - \text{CH}_3)$	
1444	1444	$\sigma$	1448	1448	$\delta(\text{CH}_2)$	
1435	1435*		1438	1438*	$\delta_s(\text{CH}_3 - O)$	
1385	1385	$\sigma$	1385	1385	$\delta_s(a - \text{CH}_3)$	
1367*	1367*		1367	1367	$\delta_s(a - \text{CH}_3)$	
1262	1262	$\sigma$				
			1272	1272	$\nu_a(\text{C}-\text{C}-O) + \nu(C-O)$	
1242	1242	$\sigma$	1242	1242		
1190	1190	$\sigma$	1190	1190		
1150	1150	$\sigma$	1150	1150		Скелетное валентное + $\delta(\text{CH})$
1060**	1060**		1060	1060		
990	990	$\sigma$	982	982	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C}) + \gamma(\text{CH}_3-\text{O})$	
950	950	$\sigma$	962	962	$\gamma(a - \text{CH}_3)$	
—	—	—	910	910		
860	—	—	860	860	Уменьшается по интенсивности при кристаллизации	
840	840	$\sigma$	840	840		
			822	822		
807	807		807	807		
756	756	$\sigma$	748	748		
555	555		555	555		
515			515	515		
483	483	$\sigma$	483	483		
	450	$\pi$		450		Кристаллическая

\* Плечо. \*\* Очень слабое плечо

регулярных фрагментов, чем в растворимой. Дальнейшее изучение кристаллизации изо- и синдио-ПММА проводили на не растворимых в ацетоне фракциях.

На рис. 1 приведены спектры аморфных и закристаллизованных пленок изо- и синдио-ПММА, полученных из нерастворимых фракций. Частоты, поляризация и отнесение полос приведены в таблице. Отнесение полос взято из работы [9].

Как видно из рис. 1 и 2, при кристаллизации изо- и синдио-ПММА в ИК-спектре появляются интенсивные полосы  $1580$  и  $1560 \text{ см}^{-1}$  и полоса  $450 \text{ см}^{-1}$ . Отметим, что при обработке атактического образца ПММА 4-гептаноном в ИК-спектре не происходит подобных изменений; это позволяет считать, что появление новых полос при такой обработке изо- и синдио-ПММА не связано с химическими превращениями. Кроме того, имеется полное соответствие между появлением новых полос в спектре и рентгенограммой закристаллизованных образцов.

\* Выражаем благодарность А. И. Кольцову за проведенные измерения.

В работе [9] кристаллизацию стереорегулярного ПММА осуществляли не 4-гептаноном, а нагреванием вытянутых пленок. При этом в ИК-спектрах таких образцов не наблюдалось появления новых полос поглощения, а было замечено только изменение интенсивностей некоторых полос. В работе [9] отмечалось, что рентгенограмма ориентированного изо-ПММА такая же, как рентгенограмма изо-ПММА, приведенная в работе [2]. Это утверждение является неубедительным, так как сопоставлялись разные рентгенограммы — ориентированного и неориентированного образцов.

Нами были проведены исследования интенсивностей полос 1580, 1560 и  $450\text{ cm}^{-1}$  в зависимости от температуры нагревания закристаллизован-

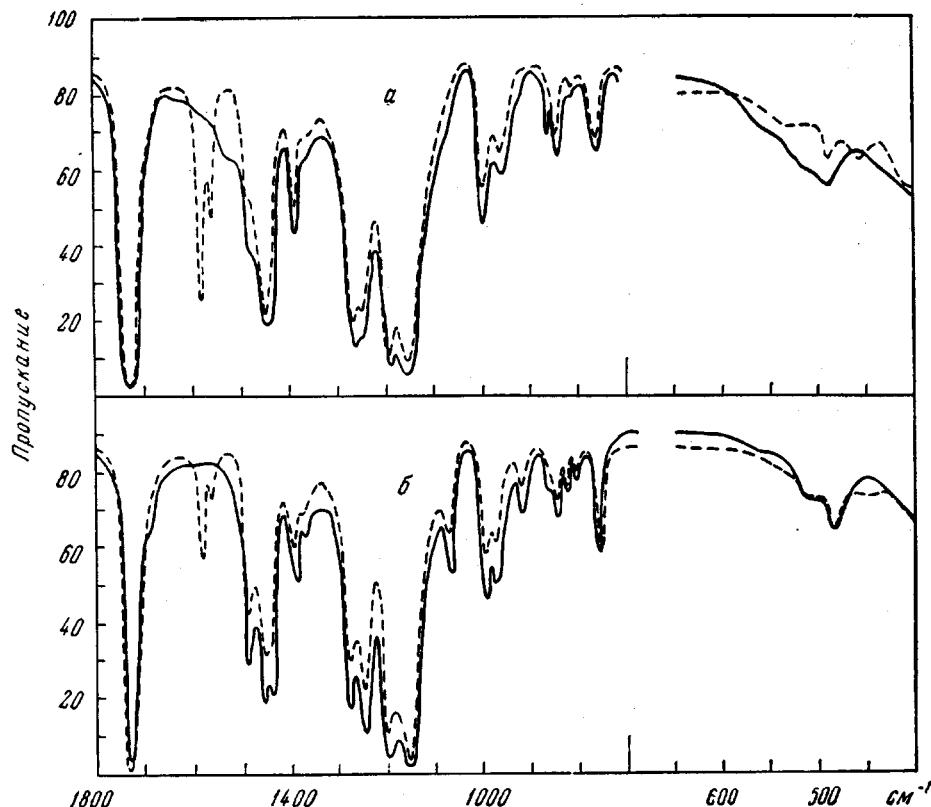


Рис. 1. ИК-спектры: *а* — изо- и *б* — синдио-ПММА. Толщина пленок  $\sim 20\text{ }\mu$ .  
Сплошные кривые — аморфный, пунктирные — кристаллический

ных образцов. Эти исследования показали, что, начиная со  $160^\circ$ , интенсивность этих полос незначительно уменьшается. Сильные изменения интенсивностей наблюдаются при более высоких температурах ( $220^\circ$ ) — полоса  $450\text{ cm}^{-1}$  исчезает, а вместо полос  $1560$  и  $1580\text{ cm}^{-1}$  остается одна широкая полоса  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$  (см. рис. 2). Изменения интенсивностей зависят не только от температуры, но и от времени прогрева образца. Так, при прогреве при  $\sim 220^\circ$  полосы  $1580$ ,  $1560$  и  $450\text{ cm}^{-1}$  в изо- и синдио-ПММА пропадают через 2—3 часа; при  $\sim 180$ — $190^\circ$  в изотактическом полимере эти полосы пропадают примерно через 20 час., а в синдио-тактическом уменьшаются по интенсивности. Из рентгенографических исследований закристаллизованных пленок изотактического ПММА было установлено, что заметное уменьшение кристалличности происходит при  $\sim 180$ — $200^\circ$ . Это уменьшение тем больше, чем больше время прогрева образца. Резкое уменьшение кристалличности происходит при  $200$ — $220^\circ$  после прогрева в течение  $\sim 3$  час.

Наблюдения в поляризационном микроскопе показали, что закристаллизованные пленки, которые дают анизотропную картину (рис. 3, а, см. вклейку к стр. 1181), становятся изотропными только после прогрева при  $220^\circ$  в течение  $\sim 2$  час. Прогревание изо-ПММА при  $\sim 180^\circ$  в течение 3 час. почти не изменило анизотропную картину. Согласно данным [1, 3] температура плавления изо-ПММА составляет  $160^\circ$ , а синдио-ПММА  $190$  или  $\geqslant 200^\circ$ . Наши исследования показывают, что температура плавления в значительной степени определяется временем нагревания образца. Вероятно, высокая температура плавления стереорегулярного ПММА и малая скорость его плавления связаны с жесткостью молекулярных цепей, находящихся в спиральной конформации; в спиральной конформации барьеры внутреннего вращения велики и определяются большими группами  $\text{COOCH}_3$ , входящими в цепи.

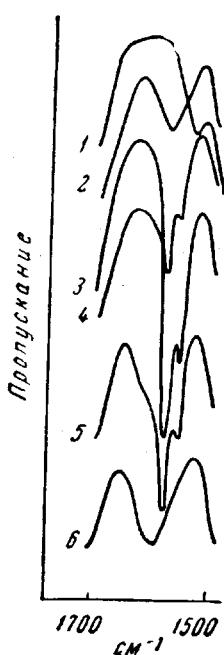


Рис. 2. Изменение поглощения в области  $1500-1700 \text{ см}^{-1}$  при обработке стереорегулярного ПММА 4-гептаноном и при его нагревании:

1 — исходная аморфная пленка, 2 — та же пленка, набухавшая в 4-гептаноне 16 час., 3 — набухавшая в 4-гептаноне пленка просушена при комнатной температуре около суток, 4 — пленка прогрета 2 часа при  $110^\circ$ , 5 — закристаллизованная пленка прогрета при  $220^\circ$  1 час, 6 — та же пленка прогрета при  $220^\circ$  еще несколько часов

На рис. 4 представлены спектры ориентированных закристаллизованных пленок изотактического ПММА в поляризованном свете. Полосы  $1560$  и  $1580 \text{ см}^{-1}$  имеют противоположный дихроизм —  $\sigma$  и  $\pi$  соответственно; полоса  $450 \text{ см}^{-1}$  имеет  $\pi$ -дихроизм. Известно, что «кристаллические» полосы имеют сильный дихроизм; это наблюдается и для указанных выше полос.

На рис. 5 дана зависимость изменения дихроизма полосы  $1580 \text{ см}^{-1}$  от температуры. Видно, что ориентация кристаллитов мало меняется вплоть до  $\sim 200^\circ$ ; при  $210^\circ$  дихроизма практически нет. Ход этой кривой отражает плавление кристаллитов и их дезориентацию. Наблюдаемый на кривой слабый перегиб при  $65^\circ$  соответствует температуре стеклования полимера, второй перегиб характеризует плавление кристаллитов.

Таким образом, кристаллизация изо- и синдио-ПММА, регистрируемая рентгенографическим методом, в ИК-спектре сопровождается появлением полос  $1580$ ,  $1560$  и  $450 \text{ см}^{-1}$ . Плавление кристаллитов приводит к изменению интенсивностей указанных полос. Все это позволяет считать, что полосы  $1580$ ,  $1560$  и  $450 \text{ см}^{-1}$  характеризуют кристаллическое состояние стереорегулярного ПММА. Появление одних и тех же полос поглощения при кристаллизации изо- и синдио-ПММА, вероятно, связано с одинаковым строением их кристаллитов. Интересно сопоставить это с тем фактом, что, согласно рентгеноструктурным данным, цепи главных валентностей в кристалле изо- и синдио-ПММА имеют, по-видимому, одинаковую спиральную конформацию [6].

Можно было полагать, что при растворении закристаллизованных образцов полосы  $1580$ ,  $1560$  и  $450 \text{ см}^{-1}$  исчезнут, если растворение приводит к разрушению кристаллитов и нарушению спиральной конформации цепи. Наши опыты показали, что эти полосы сохраняются при набухании и растворении образцов в хлороформе, бензоле и  $\text{CCl}_4$  (незначительно уменьшаясь по интенсивности с разбавлением раствора), что может быть связано с присутствием кристаллических образований в растворе. Эти образования не фиксируются рентгенографическим методом. Так, набухшие в хлороформе предварительно закристаллизованные пленки ПММА давали аморфные рентгенограммы, что указывает на отсутствие строгого трех-

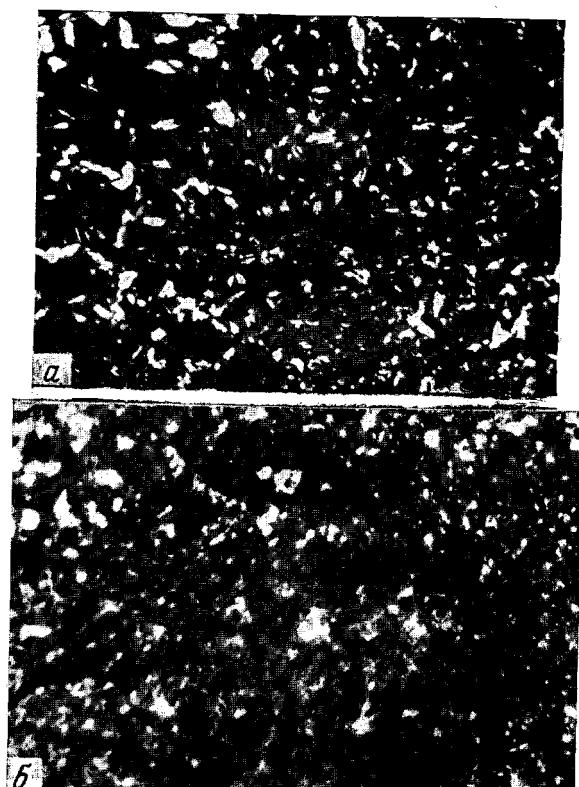


Рис. 3. Картина, наблюдаемая в поляризационном микроскопе:  
а — кристаллический изо-ПММА, б — та же пленка, на-  
бухшая в хлороформе

мерного порядка. При наблюдении в поляризационном микроскопе видно (см. рис. 3, б), что в такой набухшей пленке имеются анизотропные образования\*. При высушивании набухших пленок кристалличность их частично восстанавливается; пленки, приготовленные из слабо концентриро-

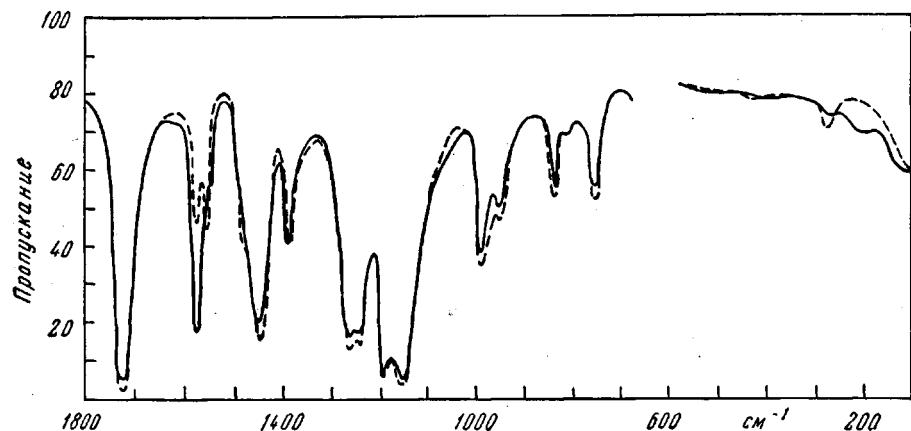


Рис. 4. ИК-поляризованные спектры закристаллизованного изо-ПММА:  
Сплошная кривая — при  $E_{\parallel}$ , пунктирная — при  $E_{\perp}$

ванных растворов (1—2%) закристаллизованных образцов, также давали кристаллические рентгенограммы. Нами было обнаружено, что если в раствор (~2%) аморфного ПММА в хлороформе, бензоле или  $CCl_4$  добавить небольшое количество 4-гептана, то через  $\frac{D}{D}$  ~16 час. в спектре этого раствора появляются полосы 1580, 1560 и  $450\text{ cm}^{-1}$  (интенсивность их меньше, чем в пленке). Пленки, отлитые из такого раствора, давали кристаллическую рентгенограмму.

Таким образом, рентгенографический метод не чувствителен к обнаружению молекулярных образований в набухших образцах, в то время как они наблюдаются в поляризационном микроскопе и проявляются в ИК-спектре (полосы  $1580, 1560, 450\text{ cm}^{-1}$ ). Можно полагать, что эти молекулярные образования являются предкристаллическими структурами, которые существуют не только в набухших закристаллизованных образцах, но и в их растворах. Полученные данные позволяют считать, что полосы  $1580, 1560$  и  $450\text{ cm}^{-1}$  характеризуют не только кристаллическое, но и предкристаллическое состояние полимера со спиральной конформацией макромолекул.

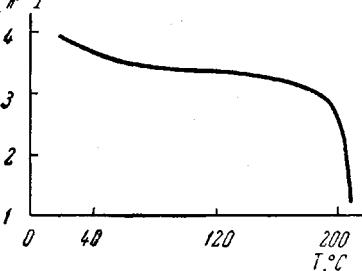


Рис. 5. Зависимость дихроизма полосы  $1580\text{ cm}^{-1}$  от температуры нагревания образца.

При каждой заданной температуре образец выдерживали в течение 2 час.

## Выводы

1. Методами ИК-спектроскопии, рентгенографии и наблюдениями в поляризационном микроскопе изучена кинетика плавления закристаллизованных стереорегулярных полиметилметакрилатов.

\* Двулучепреломление, позволяющее наблюдать в поляризационном микроскопе молекулярные образования ПММА, не является доказательством кристаллического строения этих образований; оно лишь указывает на существование в них ориентации цепных молекул.

2. Показано, что кристаллизация полимера в ИК-спектре характеризуется полосами поглощения 1580, 1560 и 450  $\text{cm}^{-1}$ .

3. В растворе, полученном из закристаллизованного полимера, существуют предкристаллические устойчивые образования.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12 VIII 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, Y. D. Stroupe, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1768, 1958.
2. T. G. Fox, W. E. Goode, S. Gratch, C. M. Huggett, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe, J. Polymer Sci., 31, 173, 1958.
3. R. G. Miller, B. Mills, P. A. Small, A. Turner-Jones, D. G. M. Wood, Chem. and Industr., 1958, 1323.
4. А. А. Коротков, С. И. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
5. U. Baumann, H. Scheiber, K. Tessmar, Makromolek. Chem., 36, 81, 1959.
6. J. D. Stroupe, R. E. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2341, 1958.
7. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Докл. АН СССР, 148, 624, 1963.
8. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 5, 1025, 1963.
9. H. Nagai, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1697, 1963.

#### CRYSTALLIZATION OF STEREOREGULAR POLYDIMETHYLMETHACRYLATE

*V. N. Nikitin, N. V. Mikhailova, L. A. Volkova*

#### Summary

It has been shown that the IR spectra of iso- and syndiopolymethylmethacrylates crystallized by treating the amorphous films with 4-heptanone display characteristic absorption bands at 1580, 1560 and 450  $\text{cm}^{-1}$ . The kinetics of melting of the crystallized iso- and syndio-polymethylmethacrylate specimens have been investigated by IR spectroscopy, X-ray analysis and observation in the polarization microscope. It has been found that crystallized polymethylmethacrylate does not form true solutions but exist in solution in the form of precrystalline formations.