

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 1

УДК 678.01:53

## ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ РАЗВЕТВЛЕНИЙ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ

*В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ,  
В. А. Каргин*

В настоящее время получено большое число хорошо кристаллизующихся полимеров, кристаллизация которых обусловлена регулярным строением цепей. Наличие статистически расположенных разветвлений, как правило, резко снижает способность полимеров к кристаллизации, а в некоторых случаях полностью ее подавляет. Выяснение возможности кристаллизации и характера упаковки макромолекул для полимеров различной микроструктуры, каждое мономерное звено которых имеет линейное разветвление, представляет существенный интерес. Изучение структуры подобного рода полимеров важно еще и потому, что соответствующие мономеры находят широкое применение в качестве модифицирующих добавок, вводимых в полимеры за счет реакций сополимеризации.

Систематического изучения структуры и кристаллизации такого рода полимеров (за исключением изотактических полиолефинов [1]) вообще не проводилось, а незначительные сведения, имеющиеся в литературе [2—5], относятся в основном к полимерам неизвестной микротактичности, кристаллизация которых признается возможной (например, полиалкилакрилаты- и полиалкилметакрилаты [2, 3]) при длине боковых цепей более чем в 10—12 углеродных атомов. Кристалличность таких полимеров обычно объясняют упаковкой боковых метиленовых цепей в ромбическую ячейку парафинового типа. Единственным подтверждением этого служит наличие на рентгенограммах подобных полимеров дифракционного кольца, соответствующего межплоскостному расстоянию  $\sim 4,2 \text{ \AA}$ , что характерно обычно для длинноцепочечных парафинов и их производных, а также для полиэтилена.

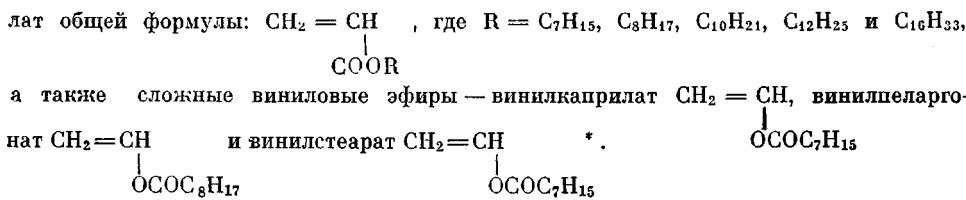
Отсутствие подробных рентгенографических данных о структуре разветвленных полимеров определенной микроструктуры и характере их упаковки заставляет критически относиться к ранее полученным данным и требует специального исследования.

Цель работы — синтез регулярных и нерегулярных полимеров длинноцепочечных акриловых и сложных виниловых эфиров, сравнительное исследование их структуры и выявление различий в строении и характере упаковки макромолекул различной конфигурации. Кроме того, рассмотрено влияние длины боковых цепей на структурообразование и кристаллизацию указанных полимеров.

### Экспериментальная часть \*

В качестве модельных веществ были выбраны эфиры акриловой кислоты, содержащие различное количество атомов углерода в алкильной группе нормального строения — гептилакрилат, октилакрилат, децилакрилат, додецилакрилат и гексадецилакри-

\* В экспериментальной части работы принимала участие Л. К. Коркунова.



**Синтез мономеров.** Мономеры акрилового ряда получены алкоголизом метилакрилата соответствующими длинноцепочечными алифатическими спиртами, аналогично описанному в работе [3]. В отличие от указанной методики реакцию алкоголиза проводили в большом избытке метилакрилата в течение 18—25 час. с отгонкой азеотропной смеси метанол — метилакрилат, кипящей в интервале температур 62—78°. Типичный состав реакционной смеси:

Алифатический спирт	1 моль
Метилакрилат	8—10 молей
Гидрохинон	0,1—0,15 моля
n-Толуолсульфокислота	0,02—0,03 моля
Серная кислота ( $d = 1,84$ )	0,5 мл

Сложные виниловые эфиры получали ацидозом винилацетата соответствующими кислотами [6].

Перед полимеризацией полученные мономеры подвергали обычной очистке и ректификации. Проверка чистоты синтезированных мономеров при помощи метода пластиначатой хроматографии (носитель  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) показала отсутствие примесей.

**Полимеризация акриловых и виниловых эфиров.** Полиалкилакрилаты атактического строения получали фотополимеризацией соответствующих мономеров в блоке или в их растворе в хлороформе в присутствии перекиси бензоила или ДИНИИЗа (0,1 вес. %) при комнатной температуре в течение 15—25 час. (в зависимости от длины боковой цепи акрилатов).

Стереорегулярные полиакриловые эфиры получали анионной полимеризацией мономеров в присутствии  $\alpha$ -бутиллития в гексане при  $-78^\circ$  в течение 2—24 час. в зависимости от длины боковой цепи используемого мономера. Полимеризация гептил- и октилакрилатов начинается сразу же после введения катализатора и протекает с количественным выходом в течение 1—2 час. Высшие алкилакрилаты полимеризуются значительно медленнее и для получения ПА-16 требуется уже 18—20 час. Концентрация катализатора составляла 0,003—0,05 г/мл мономера, а концентрацию мономера в гексане варьировали от 15% (гептил-, октилакрилаты) до 1% (гексадецилакрилат).

Сложные виниловые эфиры полимеризовали в блоке или в растворе в присутствии 0,25 мол. % перекиси бензоила при  $75—90^\circ$  в течение 6—8 час. Все полученные полимеры многократно переосаждали из соответствующих растворов.

**Физико-химические методы исследования.** Для определения микроструктуры и степени полимеризации полученных полимеров, полиалкилакрилаты и поливиниловые эфиры были подвергнуты щелочному гидролизу до полиакриловой кислоты (ПАК) [7] и поливинилового спирта (ПВС) [8], соответственно. Для идентификации ПАК и ПВС использовали результаты элементарного анализа и данные ИК-спектров.

Молекулярные веса полиакриловых и поливиниловых эфиров оценивали из измерений вязкости растворов ПАК [9] и ПВС [10]. Для изучения структуры и кристаллизации полимеров выбирали образцы, имеющие приблизительно одинаковую степень полимеризации, лежащую в пределах 1000—3000. (Для получения ориентированных образцов использовали полиалкилакрилаты, имеющие степень полимеризации более 10 000.)

Микротактичность ПАК оценивали по ее способности к кристаллизации [7, 41] и изучению электрохимических свойств [9]. Строение цепей ПВС устанавливали по данным расчета его ИК-спектров [12].

Потенциометрическое титрование ПАК проводили на ламповом потенциометре ЛП-5 со стеклянным электродом.

Для изучения структуры полимеров использовали метод ИК-спектроскопии, ДТА \*\*, а также рентгенографический и электронномикроскопический методы исследования.

Кристаллизацию полиалкилакрилатов и поливиниловых эфиров проводили как из их растворов в бензole, так и из расплавов. Образцы полимеров (ПА-12, ПА-16, ПВЭ-17) нагревали на  $20—40^\circ$  выше температуры плавления и охлаждали со скоро-

\* В дальнейшем изложения полимеры указанных алкилакрилатов будем обозначать: ПА-7, ПА-8, ПА-10, ПА-12, ПА-16, где цифра указывает число углеродных атомов в боковой цепи полимера. Соответственно, полимеры сложных виниловых эфиров обозначены ПВЭ-7, ПВЭ-8, ПВЭ-17.

\*\* Термограммы снимали на приборе типа «Дериватограф», а также на пирометре Н. С. Курнакова в Институте общей и неорганической химии АН СССР А. А. Фроловой и Л. В. Торопчёвой, которым авторы приносят искреннюю благодарность.

стью 1—2° в минуту, а затем подвергали отжигу при температурах несколько ниже температур плавления. Образцы полимеров (имеющие температуры плавления ниже 0°) кристаллизовали путем медленного охлаждения непосредственно в тех приборах (рентгеновская камера, специальная кювета для снятия ИК-спектров и др.), на которых проводили исследования. Закаленные образцы получали резким охлаждением расплавов полимеров до температуры жидкого азота.

ИК-спектры полимеров и мономеров снимали на спектрофотометрах ИКС-14 и УР-10 при комнатной температуре и —196° в специально сконструированной кювете, охлаждаемой жидким азотом. Образцы готовили в виде пленок из их растворов в бензоле и хлороформе или прессовали ранее закристаллизованные образцы в таблетки с КBr.

Таблица 1

**Межплоскостные расстояния, индексы кристаллографических плоскостей и температуры плавления исследованных полимеров**

(Атактические и изотактические ПА-7 и ПА-8, а также атактические ПВЭ-7 и ПВЭ-8 — не кристаллизуются)

Полимер	Межплоскостные расстояния, Å							Temperatura плавления, °C (ДЛЯ А-16)	
	номера дифракционных линий (рефлексов)								
	малые углы				большие углы				
	1	2	3	4	5	6	7		
ПА-16 *), атактический и изотактический	41.0 ± 1 ± 0,2	14.7 ± ± 0,2	8.34 ± ± 0,06	6.06 ± ± 0,05	4.19 ± ± 0,04	2.43 ± ± 0,02	2.10 ± ± 0,02	37—33	
ПА-12, атактический и изотактический	—	14.61	8.29	—	4.18 (100)	2.42 (110)	2.08 (200)	—2— +1	
ПА-10 **), атактический и изотактический	—	—	—	—	4.18 (100)	—	—	—55— —53	
ПВЭ-17, атактический	41.0	14.70	8.34	6.06	4.19 (100)	2.43 (110)	2.10 (200)	48—49	

\*). Точность определения значений межплоскостных расстояний для всех полимеров такая же, как и для ПА-16.

\*\*). Определение рефлексов 2, 3, 4, 6 и 7 для ПА-10 затруднительно ввиду их исключительно слабой интенсивности.

Рентгенограммы под большими углами были получены в рентгеновской камере РКБ-86 при съемке на плоскую пленку. Расстояние образец — пленка, определенное по эталону (NaCl), составляло 40,0 мм. Изучение рассеяния под малыми углами проводили в щелевой камере с расстоянием объект — приемная щель счетчика 250 мм. Коллиматор, образец и приемная щель счетчика находились в единой вакуумной системе. Регистрацию рассеянного излучения проводили по точкам при помощи един типлициального счетчика с дискриминатором. Для получения рентгенограмм под большими и малыми углами использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение с никелевым фильтром. Точность определения межплоскостных расстояний указана в табл. 1.

Электронномикроскопические исследования проводили на электронном микроскопе типа JEM-5У при прямом электроннооптическом увеличении 15 000—80 000. Для приготовления образцов использовали растворы полиалкилакрилатов и поливиниловых эфиров в хлороформе и бензоле с концентрацией 0,01—0,001%. Объекты готовили напыщением капли раствора на коллоксилиновую пленку — подложку с последующим испарением растворителя при различных температурах. Образцы оттеняли германием или окисью вольфрама.

### Обсуждение результатов

**Микротактичность полимеров.** Поскольку в литературе отсутствуют данные о микротактичности полиалкилакрилатов и поливиниловых эфиров с длинными боковыми цепями, прежде всего необходимо было определить конфигурационное строение их макромолекул и доказать, что синтезированные в условиях анионной полимеризации полиалкилакрилаты действительно изотактические.

Для доказательства строения полиалкилакрилатов, полученных в условиях анионной и радикальной полимеризации, использовали свойства ПАК, образующейся при гидролизе полиакриловых эфиров.

Потенциометрическое титрование образцов ПАК дало возможность рассчитать константы диссоциации ( $pK$ ), значения которых составили 6,55 и 6,3. Согласно работе [9] меньшая константа диссоциации соответствует ПАК атактического строения.

Рентгенографическое исследование ПАК, полученной из анионных ПА-7, ПА-8 и ПА-16, показало наличие четких дифракционных колец, характерных для поликислоты изотактического строения (табл. 2). При гидролизе ПА-7, ПА-8 и ПА-16, полученных радикальной полимеризацией, образуется ПАК, значительно лучше растворимая в воде, чем изотактическая поликислота (при одинаковой степени полимеризации), которая дает рентгенограмму аморфного типа.

Кроме того, как показали наши исследования, для определения микроструктуры ПАК могут быть использованы ИК-спектры (рис. 1). Оказалось, что ИК-спектры ПАК, полученной гидролизом анионно-заполимеризованных алкилакрилатов, идентичны и характеризуются наличием полос поглощения в области 905 и  $1220\text{ cm}^{-1}$ , отсутствующих в спектрах ПАК, полученной гидролизом радикальных полимеров того же химического состава. Можно полагать, что эти полосы поглощения характерны для изотактической ПАК и могут быть использованы для оценки ее микроструктуры.

Таким образом, совокупность данных по электрохимическому, рентгенографическому и спектроскопическому исследованию продуктов гидро-

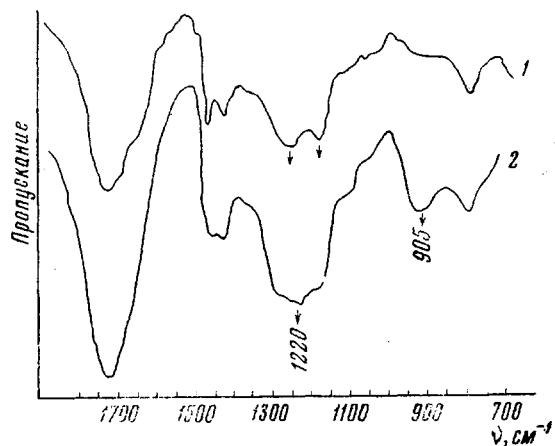


Рис. 1. ИК-спектры атактической (1) и изотактической (2) ПАК

Таблица 2

Межплоскостные расстояния ПАК, Å

Поликислота	Номер дифракционной линии						
	1	2	3	4	5	6	7
ПАК, полученная гидролизом анионного ПА-8	4,83	4,20	3,76	3,43	3,05	2,87	2,53
Изотактическая ПАК [9]	4,79	4,24	3,78	3,42	3,07	2,87	—

лиза полиалкилакрилатов, полученных в различных условиях, свидетельствуют о том, что при анионной полимеризации длинноцепочечных алкилакрилатов, инициируемой бутиллитием, получаются полиалкилакрилаты, образующие при гидролизе изотактическую ПАК, а при радикальной полимеризации — атактическую поликислоту.

Следовательно, анионная полимеризация длинноцепочечных алкилакрилатов приводит к получению полимеров изотактического строения, а радикальная полимеризация этих же мономеров приводит к получению атактических полимеров.

Сравнительное изучение ИК-спектров этих полимеров также выявило различие в их микроструктуре, которое проявляется в области поглоще-

ния 1070 и 1120  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2). Интенсивность полос поглощения в области 1070  $\text{см}^{-1}$  для всех изотактических полиалкилакрилатов несколько больше, чем в области 1120  $\text{см}^{-1}$ , в то время как для атактических полимеров наблюдается обратное соотношение интенсивностей этих полос. Кроме того, для регулярных полимеров имеется полоса поглощения в области 1215  $\text{см}^{-1}$ , вообще отсутствующая в ИК-спектрах нерегулярных полиалкилакрилатов. Указанные различия в ИК-спектрах изотактических и атактических полимеров могут быть использованы для количественной оценки микротактичности.

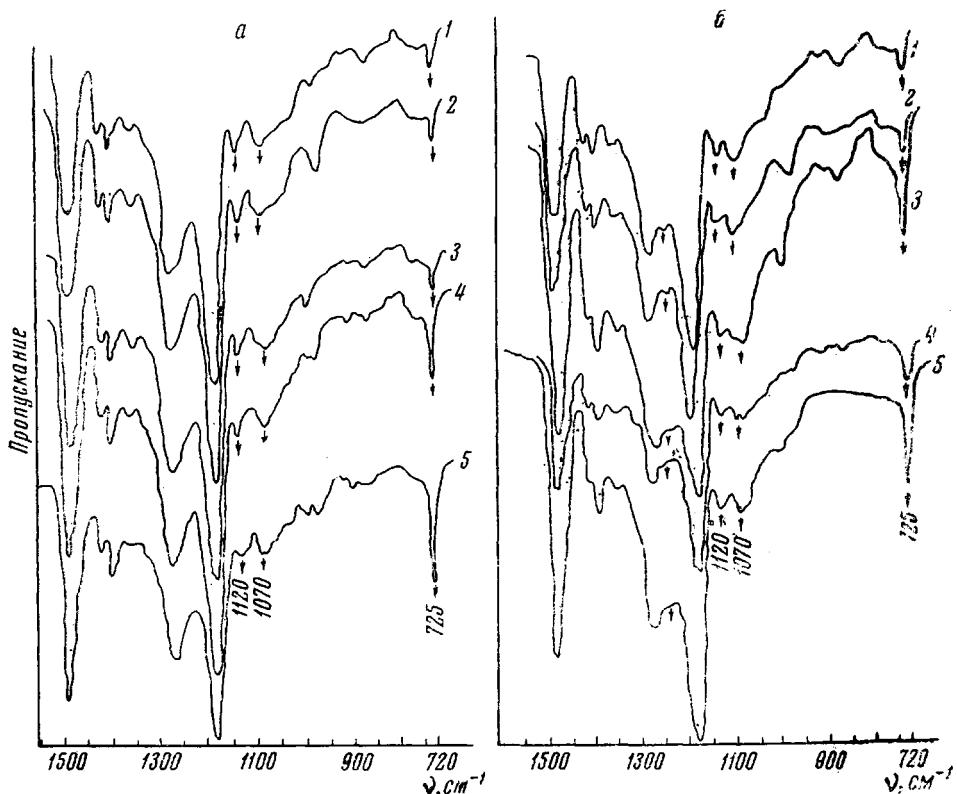


Рис. 2. ИК-спектры атактических (а) и изотактических (б) полиалкилакрилатов:  
1 — ПА-7; 2 — ПА-8; 3 — ПА-10; 4 — ПА-12; 5 — ПА-16

Для оценки микротактичности поливиниловых эфиров, полученных в условиях радикальной полимеризации, использовали ИК-спектры ПВС, образующегося в результате гидролиза указанных полимеров (рис. 3). Согласно [8, 13] мерой синдиотактичности ПВС служит отношение  $D_{916} / D_{850}$ , которое имеет следующие значения для полимеров различной микроструктуры: синдиотактический ПВС — 0,3 и больше, атактический 0,25—0,30 и изотактический — менее 0,2. Расчеты по определению этого отношения для ПВС, полученного гидролизом поливиниловых эфиров, дали величину 0,25, что находится в хорошем соответствии с  $D_{916} / D_{850} = 0,26$  для промышленного образца ПВС, полученного гидролизом атактического поливинилацетата. Полученные результаты дают основание приписать поливиниловым эфирам атактическое строение макромолекул.

Таким образом, увеличение длины боковых ответвлений в ряду акриловых и виниловых эфиров оказывает влияние лишь на скорость радикальной полимеризации, которая убывает в ряду ПА-7, ПА-8, ПА-10, ПА-12, ПА-16 и ПВЭ-7, ПВЭ-8, ПВЭ-17. Это, вероятно, связано с повы-

шением экранирующего влияния разветвлений на доступность двойной связи реакции роста.

**Структура полиалкилакрилатов и поливиниловых эфиров.** Отрывочные сведения, имеющиеся в литературе, свидетельствуют о возможности кристаллизации некоторых разветвленных полимеров, содержащих 16—18 атомов углерода в боковой цепи. Обычно это объясняют упаковкой ответвлений в ромбической решетке парафинового типа [2, 5]. Критерием кристаллизации таких полимеров обычно служило наличие межплоскостного расстояния 4,2 Å, обнаруженного на их рентгенограммах и совпадающего с межплоскостным расстоянием для длинноцепочечных углево-

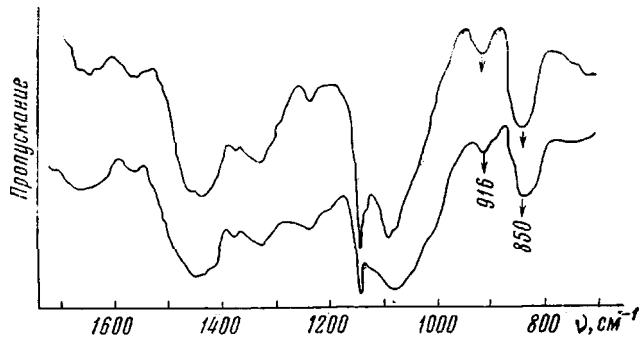


Рис. 3. ИК-спектры ПВС:  
1 — ПВС, полученный гидролизом ПВЭ-17; 2 — промышленный об-  
разец ПВС

дородов и их производных. Какие-либо другие данные, подтверждающие эту точку зрения, отсутствуют. Наши рентгенографические исследования показывают, однако, что кристаллизация указанных полимеров осуществляется иным способом.

В табл. 1 представлены значения межплоскостных расстояний, рассчитанные из рентгенограмм исследованных полимеров, индексы Миллера для соответствующих кристаллографических плоскостей полимеров, а также данные по температурам плавления, определенные методом ДТА. Как видно из табл. 1, полимеры акриловых и сложных виниловых эфиров, имеющие в боковой цепи 7 и 8 атомов углерода, не кристаллизуются, независимо от конфигурационного строения макромолекул, и при обычной температуре находятся в высокоэластическом состоянии. Полимеры, содержащие 10 и 12 углеродных атомов в боковой цепи, кристаллизуются при охлаждении так же, как и ПА-16 и ПВЭ-17, кристаллизующиеся из расплавов. Кроме того, полимеры одинакового химического строения, но различной микротактичности, имеют близкие температуры плавления.

Все кристаллические полимеры имеют идентичные рентгенограммы под большими углами, на которых наблюдаются три дифракционные линии, соответствующие межплоскостным расстояниям 4,19; 2,42 и 2,10 Å. Полученные рентгенограммы и значения межплоскостных расстояний отличаются от таковых для полистирина и длинноцепочечных парафинов, что исключает возможность их кристаллизации в ромбической решетке, как предлагалось ранее [2—5].

Изучение фоторентгенограмм исследованных полимеров выявило ряд особенностей, которые рассмотрены ниже на примере ПА-16 (рис. 4, а). Как видно, на рентгенограмме имеется лишь одно резкое кольцо, соответствующее межплоскостному расстоянию 4,19 Å; остальные дифракционные кольца имеют настолько низкую интенсивность, что с трудом различаются на рис. 4 (см. вклейку к стр. 189). Резкий спад интенсивности с увеличением угла рассеяния и найденное отношение для межплоскостных рас-

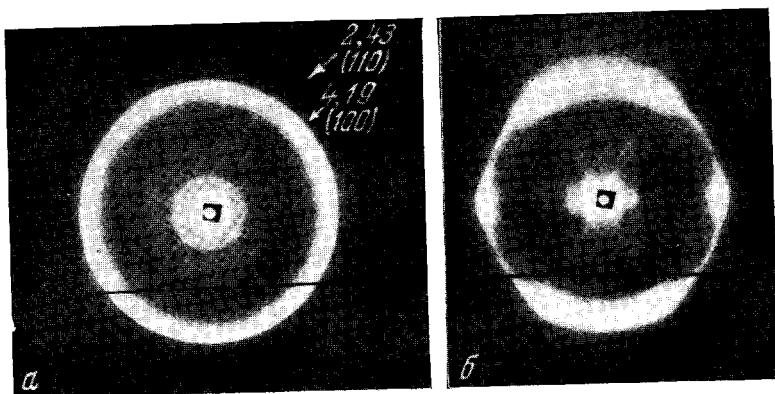


Рис. 4. Рентгенограммы неориентированного (а) и ориентированного (б) образцов ПА-16

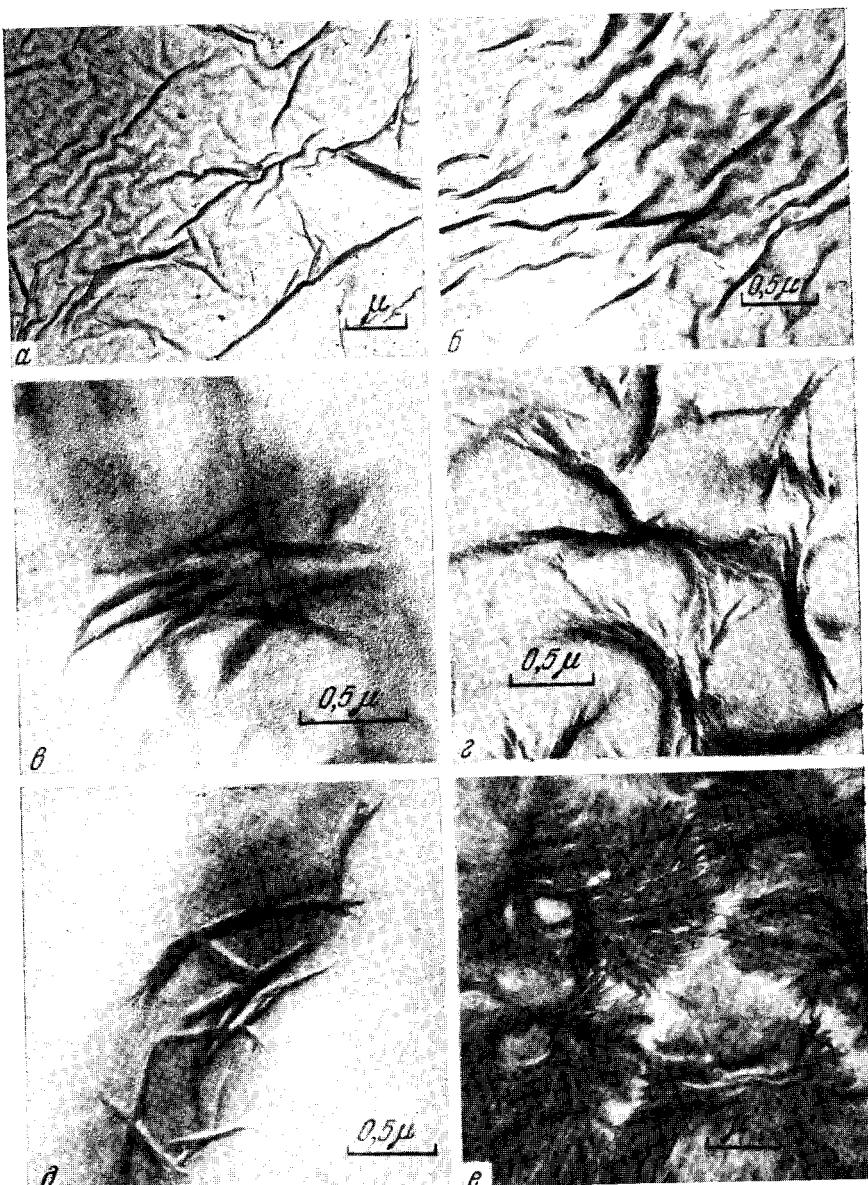


Рис. 9. Электронномикроскопические фотографии:  
а — ПВЭ-7; б — ПВЭ-8; в — изотактический ПА-16; г — атактический ПА-16; д, е — ПВЭ-17

стояний 4,19 и 4,42 Å, равное  $\sqrt{3}$ , характерны для соединений, находящихся в газокристаллическом состоянии [14]. Это состояние, являющееся одной из разновидностей жидкокристаллического состояния, характеризуется тем, что каждая молекула может рассматриваться в виде цилиндра вращения с более или менее равномерным распределением электронной плотности вдоль оси цилиндра. Упаковка таких цилиндров дает гексагональную решетку в плоскости, перпендикулярной оси цилиндров. Как известно, гексагональная упаковка характерна

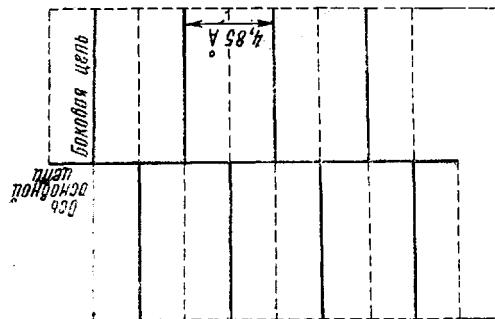


Рис. 5. Схема строения разветвленной макромолекулы с боковыми цепями в виде цилиндров вращения

связанные через кислородный мостик с основной цепью. Рассмотрение атомных моделей показало, что в данном случае действительно возможно заторможенное вращение боковых ответвлений вокруг связей C—O, поскольку потенциальный барьер вращения вокруг этой связи втрое меньше потенциального барьера вращения вокруг связи C—C. По-видимому, этим объясняется различие в кристаллической структуре разветвленных полиолефинов и исследованных нами полимеров.

Для выяснения характера упаковки боковых цепей были получены рентгенограммы с одного из ориентированных полимеров — ПА-16. Рентгенограммы одноосно растянутого образца ПА-16, снятые при направлении первичного пучка перпендикулярно и вдоль оси растяжения, свидетельствуют о наличии в образце аксиальной текстуры. На рис. 4, б представлена рентгенограмма ПА-16, полученная при направлении первичного пучка перпендикулярно оси текстуры, которая соответствует предполагаемой гексагональной упаковке цилиндрических молекул. В соответствии с полученной рентгенограммой была предложена схема упаковки разветвленных макромолекул, которая показана на рис. 5. На рис. 6 изображена схема упаковки боковых ответвлений с соответствующими векторами обратной решетки. Направление оси текстуры совпадает с кристаллографическим направлением (110). Принимая во внимание строение разветвленных макромолекул и приведенную схему, легко понять, что основная цепь должна располагаться вдоль оси текстуры. Боковые ответвления расположены перпендику-

рально относительно их длинных осей. Так, например, большинство длинноцепочечных углеводородов и их производных, кристаллизующихся в обычных условиях в ромбической или триклинической форме, вблизи температуры плавления испытывают так называемый  $\beta \rightarrow \alpha$  переход, приобретая гексагональную упаковку [15]. Естественно, что в исследованных полимерах роль таких молекул выполняют боковые метиленовые ответвления, гибко

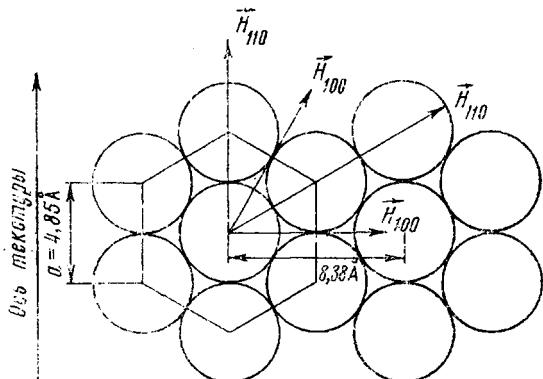


Рис. 6. Схема гексагональной упаковки боковых ответвлений в плоскости, перпендикулярной их оси, и расположение векторов обратной решетки

лярно оси основной цепи, образуя гексагональную решетку в плоскости, перпендикулярной их оси. Из величины межплоскостного расстояния 4,19 Å был рассчитан средний диаметр боковой метиленовой цепи ( $a = 2d_{110} / \sqrt{3}$ ), который оказался равным 4,85 Å, что хорошо согласуется с известными литературными данными [16] для диаметра метиленовых цепей.

Таким образом, структуру разветвленных полимеров можно представить в виде своеобразных слоев из боковых цепей, расположенных перпендикулярно плоскости основной цепи. При этом, поскольку кристаллизация осуществляется только за счет боковых цепей, то, независимо от конфигурационного строения макромолекул и длины боковых ответвлений, все кристаллизующиеся полимеры будут иметь одинаковую структуру, напоминающую смектическую форму жидкких кристаллов [17]. Если предполагаемая схема строения действительно имеет место, то можно ожидать появления определенной периодичности, связанной с наличием слоевых структур смектического типа в направлении боковых цепей (и перпендикулярно оси текстуры).

Действительно, как видно из табл. 1 и приведенных фоторентгенограмм, все кристаллизующиеся полимеры характеризуются наличием ряда экваториальных рефлексов, соответствующих периодам 6,06, 8,34, 14,7 и  $41,0 \pm 1$  Å. Наибольший период  $41,0 \pm 1$  Å, обнаруженный только на экваторе текстуррентгенограмм ПА-16 и ПВЭ-17, что хорошо видно из рис. 7, приблизительно соответствует удвоенной длине боковых цепей указанных полимеров. Интересно отметить, что величина большого периода совпадает с величиной большого периода метилового эфира маргариновой кислоты ( $C_{16}H_{33}OCOCH_3$ ), являющегося в какой-то мере аналогом боковой цепи ПА-16, для которого доказано существование двухслойной упаковки молекул, расположенных перпендикулярно плоскости концевых групп [18]. Несколько меньшее экспериментально полученное значение периода по сравнению с теоретически рассчитанным связано, по-видимому, с незначительной спирализацией метиленовых ответвлений, что хорошо подтвердили исследования, проведенные на моделях.

Рефлексы, соответствующие периодам 14,7, 8,34 и 6,06 Å, также находятся на экваторе текстуррентгенограмм и имеют вытянутую вдоль меридиана форму. Такую форму рефлексов можно рассматривать как результат пересечения стержней в обратном пространстве со сферой Эвальда. Наличие в обратном пространстве стержней, параллельных оси текстуры, указывает на существование в пространстве объекта слоев, перпендикулярных оси текстуры, которые образованы в данном случае боковыми цепями. Очевидно, период, равный 8,34 Å, обусловлен повторяющимся расстоянием вдоль слоя цилиндров в направлении, перпендикулярном их осям (рис. 6). Существование периодов 14,7 и 6,06 Å, вероятно, связано с периодическим распределением электронной плотности вдоль оси цилиндров, т. е. в направлении, параллельном осям боковых цепей. Таким образом, на основании анализа полученных рентгенограмм можно считать установленным, что в разветвленных ориентированных полимерах боковые цепи располагаются перпендикулярно направлению растяжения и образуют плотную гексагональную упаковку.

Еще одним подтверждением гексагональной упаковки боковых разветвлений служит исследование ИК-спектров разветвленных полимеров (рис. 8). Согласно данным Чапмена [19] наличие дублета в области 730

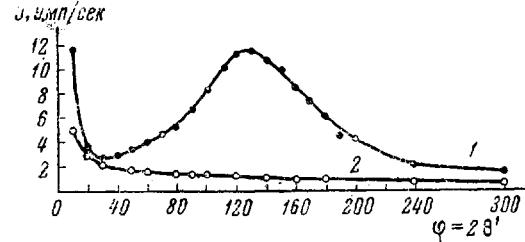


Рис. 7. Распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для ориентированного образца ПА-16 вдоль экватора (1) и меридиана (2) текстуррентгенограммы

и  $720 \text{ см}^{-1}$  (колебания связей С—Н метиленовых групп в фазе и противофазе, соответственно) для низкомолекулярных длиноцепочечных и  $\alpha$ -парафинов и их производных свидетельствует о кристаллизации этих соединений в ромбической ячейке. Отсутствие дублета и наличие только одиночной полосы в области  $725 \text{ см}^{-1}$  приписывают либо триклинной, либо гексагональной упаковке молекул. Как видно из рис. 8, ИК-спектр ПВЭ-17 характеризуется наличием лишь одиночной полосы поглощения  $725 \text{ см}^{-1}$ , в то время как мономер — винилстеарат, кристаллизующийся в ромбической ячейке, дает дублет в области  $720$  и  $730 \text{ см}^{-1}$ .

Поскольку на рентгенограммах всех кристаллизующихся полимеров отсутствуют межплоскостные расстояния, характерные для триклинной модификации [20], то существование одиночной полосы поглощения  $725 \text{ см}^{-1}$  однозначно свидетельствует о гексагональной упаковке боковых ответвлений разветвленных полимеров.

Увеличение длины боковой цепи в рассматриваемых полимерах оказывает существенное влияние на характер их надмолекулярных структур, которые были изучены электронномикроскопическим методом.

Поливиниловые и полиакриловые эфиры, содержащие 7—8 углеродных атомов в боковых цепях, а также ПА-10 и ПА-12, являющиеся при обычной температуре каучукоподобными полимерами, легко образуют надмолекулярные структуры ленточного типа, характерные для эластомеров (рис. 9, а, б) [21].

В противоположность этим полимерам, изотактический

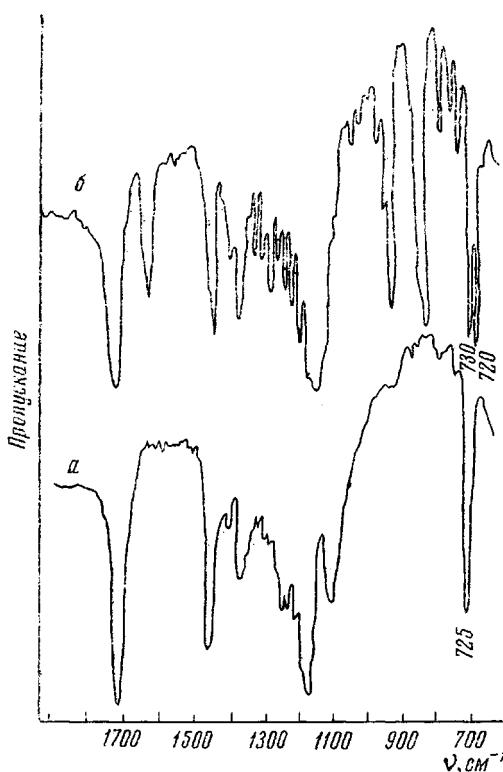


Рис. 8. ИК-спектры полимера (а) и мономера (б) винилстеарата, снятые при  $-196^{\circ}\text{C}$

ПА-16 и атактические ПА-16 и ПВЭ-17 образуют фибрillлярные структуры, как при обычных условиях кристаллизации, так и при закалывании исследуемых образцов (рис. 9, в—д). Отжиг пленок указанных полимеров приводит к реализации сферолитной структуры независимо от конфигурационного строения их макромолекул (рис. 9, е). Следовательно, кристаллизация разветвленных полимеров атактического строения, осуществляемая за счет упорядочения боковых ответвлений, приводит к образованию сложных надмолекулярных структур, известных до сих пор только для регулярных линейных полимеров (рис. 9 см. вклейку к стр. 189).

Как следует из приведенных данных, кристаллизацию (разветвленных) полимеров можно представить следующим образом. Вначале, когда длина боковых ответвлений составляет не более 3—4 метиленовых групп, макромолекулы изотактической конфигурации, имеющие спиральную конформацию, еще сохраняют способность к плотной упаковке, и кристаллизация осуществляется за счет включения в кристаллическую решетку как основных цепей, так и их боковых ответвлений. Увеличение длины боковой метиленовой цепи от 4 до 8 углеродных атомов препятствует кристаллизации этих полимеров в силу нарушения принципа плотной упаковки

таких макромолекул и достаточно высокой подвижности боковых групп, связанных с основной цепью через эфирный кислородный мостик. Как показали исследования на моделях, в данном случае упаковка макромолекул оказывается чрезвычайно рыхлой, а длина боковых цепей еще недостаточна для создания кристаллической решетки из-за сравнительно небольшого выигрыша в теплоте кристаллизации. Дальнейшее увеличение длины боковой цепи от 9—10 углеродных атомов создает все более благоприятные условия для кристаллизации за счет увеличения энергии взаимодействия боковых цепей, и такие полимеры начинают кристаллизоваться уже только за счет упаковки боковых ответвлений, независимо от конфигурационного строения макромолекул. Переход от спиральной упаковки основных цепей макромолекул к гексагональной упаковке боковых ответвлений осуществляется скачком, следствием чего является существование критической длины боковой цепи (в исследуемом случае 9—10 атомов углерода), соответствующей области существования аморфных полимеров. Превышение этой граничной длины нивелирует разницу в поведении этих полимеров за счет разной микротактичности, благодаря кристаллизации боковыми ответлениями по типу смектической формы жидких кристаллов.

## Выводы

1. Осуществлен синтез полиалкилакрилатов и поливиниловых эфиров изотактической и атактической конфигурации с длинными боковыми ответлениями.

2. Показано, что кристаллизация разветвленных полимеров, независимо от конфигурационного строения макромолекул, осуществляется за счет упорядочения боковых ответвлений в гексагональной ячейке с реализацией однотипных надмолекулярных фибрillярных структур, известных до сих пор только для линейных полимеров.

3. Найдена критическая длина боковой цепи, соответствующая переходу разветвленных полимеров от спиральной конформации макромолекул к слоевым структурам с гексагональной упаковкой боковых ответвлений.

4. Высказано предположение об аналогии в структуре разветвленных полимеров и смектической формы жидких кристаллов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
6 III 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Turner-Jones, Makromolek. Chem., **71**, 1, 1964.
2. H. Kaufman, A. Sasher, T. Alfrey, J. Eankuchen, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3147, 1948.
3. C. Rehberg, C. Eisher, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1203, 1944.
4. W. Port, E. Jordan, J. Hansen, D. Swern, J. Polymer Sci., **9**, 493, 1952.
5. D. Lutz, L. Witnauer, J. Polymer Sci., **B2**, 31, 1964.
6. R. Adelman, J. Organ. Chim., **14**, 1057, 1949.
7. T. Makimoto, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromolek. Chem., **50**, 116, 1961.
8. K. Fujii, T. Mochizuki, S. Imoto, J. Polymer Sci., **A2**, 2327, 1964.
9. В. А. Каргин, С. Я. Мирина, В. А. Кабанов, Г. А. Михелева, А. В. Власов, Докл. АН СССР, **135**, 893, 1960.
10. И. Джонс, Сб. Высокомолекулярные соединения, № 4, Госхимиздат, 1945, стр. 71.
11. M. Miller, O'Donnell, J. Scodman, J. Colloid. Sci., **17**, 649, 1962.
12. S. Murahashi, S. Nozakura, M. Sumi, J. Polymer Sci., **B3**, 245, 1965.
13. S. Nomura, H. Kawai, J. Polymer Sci., **A2**, 4, 797, 1966.
14. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, **124**, 861, 1959.
15. Н. А. Нечитайло, Г. Б. Равич, Успехи химии, **26**, 640, 1957.
16. Д. Сакурада, Т. Ито, К. Накамайе, Химия и технол. полимеров, 1964, № 10, 19.
17. И. Г. Чистяков. Жидкие кристаллы, изд-во «Наука», 1966.

18. T. M a l k i n, J. Chem. Soc. (London), 1931, 2796.
  19. D. C h a p m a n, J. Chem. Soc. (London), 1957, 4489.
  20. A. T u r n e r - J o n e s, J. Polymer Sci., 62, s. 53, 1962.
  21. B. A. K a r g i n, B. G. Ж у р а в л е в а, З. Я. Б е р е с т и н е в а, Д о кт. А Н С С Р, 144, 1089, 1962.
- 

INFLUENCE OF LENGTH OF BRANCHES ON CRYSTALLIZATION  
AND STRUCTURE FORMATION OF POLYMERS  
OF DIFFERENT MICROSTRUCTURE

*V. P. Shibaev, B. S. Petrukhin, Yu. A. Zubov, N. A. Platé,  
V. A. Kargin*

S u m m a r y

Polyalkylacrylates and polyvinyl ethers of isotactic and atactic configuration with long side branches have been synthesized. Crystallization of branched polymers is achieved due to ordering of side branches in hexagonal cell. The model of packing of branched polymers is proposed. The critical side chain length corresponding to transition of branched polymers from helical conformation to layer structures with hexahonal packing of side branches has been found. Structure of branched polymers is proposed to be similar to smektical form of liquid crystals.

---