

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) ХІІ

1970

№ 1

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ ГИБКОСТИ ОСНОВНОЙ ЦЕПИ НА СТРУКТУРУ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ С ДЛИННЫМИ БОКОВЫМИ ОТВЕТВЛЕНИЯМИ

В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ,
В. А. Карагин

Разветвленные полимеры (поли- α -олефины, простые и сложные поливинилкисловые эфиры, полиалкилакрилаты, полиалкилметакрилаты и др.), макромолекулы которых в качестве боковых групп содержат длинные α -алифатические цепи, представляют существенный интерес для структурных исследований в силу особенностей их молекулярного строения. Такие полимеры имеют два типа структурных единиц — основную цепь и боковые ответвления; соотношение в них подвижности, определяемое гибкостью основной цепи и способом ее соединения с метиленовыми разветвлениями, несомненно, должно оказывать влияние на способ упаковки разветвленных макромолекул.

Ранее на примере полиалкилакрилатов и сложных поливинилкисловых эфиров, содержащих 10 и более атомов углерода в боковой цепи и имеющих одинаковое химическое строение основной цепи, нами была показана возможность кристаллизации этих полимеров независимо от их микротактичности [1, 2] за счет упаковки боковых метиленовых ответвлений в гексагональной ячейке.

В настоящей работе рассмотрено влияние гибкости основной цепи и подвижности боковых метиленовых цепей (определяемой типом их связи с основной цепью) на структуру, температуру плавления ($T_{пл}$), теплоту ($\Delta H_{пл}$) и энтропию ($\Delta S_{пл}$) плавления атактических и изотактических полимеров акрилового и метакрилового рядов, содержащих боковые ответвления длиной в 16, 17 и 18 атомов углерода, а также сополимеров гексадецилакрилата и изопропилакрилата различного состава и строения.

Экспериментальная часть

Синтез мономеров и полимеров. Использовали атактические полимеры: поливинилстеарат (ПВСт-17), поли- α -гептадецил- и поли- α -октадецилакрилат (ПА-17 и ПА-18 соответственно), а также полимеры и сополимеры атактического и изотактического строения: поли- α -гексадецилакрилат (ПА-16), поли- α -гексадецилметакрилат (ПМА-16) и сополимеры α -гексадецилакрилата (А-16) с изопропилакрилатом (ИПА) *.

Все мономеры алкилакрилатов и алкилметакрилатов получали алкоголизом метилакрилата и метилметакрилата соответствующими алифатическими длинноцепочечными спиртами и очищали аналогично описанному в работе [1]. Винилстеарат получали ацидолизом винилацетата стеариновой кислотой.

Атактические поли- α -алкилакрилаты и метакрилаты, а также сополимеры А-16 и ИПА получали фотополимеризацией соответствующих мономеров или их смесей в растворе в хлороформе в присутствии перекиси бензоила при комнатной температуре. Винилстеарат полимеризовали в блоке при 80–90° в присутствии перекиси бензоила.

Изотактические полимеры и сополимеры получали методом анионной полиме-

* Число, стоящее после сокращенного обозначения полимера или мономера, соответствует количеству атомов углерода в боковой метиленовой цепи.

ризации с бутиллитием (концентрация бутиллития 0,03 г/мл мономера) в растворе мономеров в толуоле (10–15 вес.% мономера) при -78° . Выход сополимеров составлял не более 3–5%.

Константы сополимеризации r_1 и r_2 для А-16 и ИПА, рассчитанные по методу Майо и Льюиса, оказались весьма близки между собой как для случая радикальной, так и анионной сополимеризации, что позволило считать распределение звеньев в цепи близким к статистическому.

Физико-химические методы исследования. Для оценки микроструктуры полученных полимеров образцы полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов подвергали гидролизу до полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот соответственно. Микротактичность полиалкилакрилатов оценивали по их ИК-спектрам и способности к кристаллизации ПАК, обраzuющейся в результате гидролиза [1].

ПМАК обрабатывали диазометаном и из спектров ЯМР полиметилметакрилата (ПММА) в его 10–15%-ном растворе в дихлорбензоле, снятых при 150° , рассчитывали содержание изо-, синдио- и гетеротактических триад*. В табл. 1 представлены результаты расчета доли изо-, синдио и гетеротактических последовательностей для образцов радикального и анионного ПМА-16.

Молекулярные веса полиалкилакрилатов и ПМА-16 оценивали и рассчитывали из измерений вязкости растворов ПАК [3] и ПММА [4]. Образцы полимеров и сополимеров, выбранные для исследования структуры и физических свойств, имели степень полимеризации 2000–6000. Состав сополимеров определяли по данным элементарного анализа и ИК-спектроскопии.

Кристаллизацию полимеров проводили при охлаждении их расплавов со скоростью $1-2^{\circ}/\text{мин}$ с последующим отжигом при различных температурах.

Рентгенограммы под большими и малыми углами получали аналогично описанному в работе [1].

Дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов полимеров и мономеров проводили на приборе «Дериватограф» (Венгрия). Определение температур и теплот плавления проводили при постоянной скорости нагрева. В качестве стандартных веществ для калибровки при определении теплот плавления использовали стеариновую кислоту и эйкозан высокой степени чистоты. Эталоном служили политридецилакрилат и полизтилен высокой плотности. За температуру плавления принимали температуру, соответствующую минимуму пика плавления на дифференциальной кривой. Теплоту плавления рассчитывали по площади пика плавления с точностью 5–6%.

Обсуждение результатов

Ранее мы установили, что кристаллизация разветвленных полиалкилакрилатов, содержащих 10–16 атомов углерода в боковой метиленовой цепи, независимо от конфигурации макромолекул осуществляется в гексагональной ячейке [1, 2]. Кристаллизация сложных поливинилалкиловых эфиров идет аналогичным образом, что было наглядно продемонстрировано на примере поливинилстеарата [1, 2]. Образование гексагональной структуры, согласно предложенной модели, определяется повышенной подвижностью метиленовых ответвлений, обусловленной возможностью их вращения вокруг С—О-связи. В настоящее время трудно ответить на вопрос, испытывают ли боковые ответвления истинное вращение, или под вращением следует понимать статистический разброс их ориентаций относительно осей боковых цепей. Однако несомненно, что существование гексагональной упаковки у полиалкилакрилатов и сложных поливинилалкиловых эфиров и ромбической — у поли- α -олефинов с тем же числом атомов углерода в боковой цепи дает основание искать причину такого различия в способе «крепления» боковых ответвлений к основной цепи полимера.

Менее ясным представляется вопрос о роли основной цепи при кристаллизации разветвленных полимеров — существует ли основная цепь таких полимеров в образовании кристаллитов или ее влияние полностью «подав-

* Спектры ЯМР были сняты на спектрометре JEOL-C-60H Л. Б. Строгановым, которому авторы выражают искреннюю благодарность.

Таблица 1
Микроструктура изученных
полиалкилметакрилатов

Полимер	Содержание триад, %		
	изо-	гетеро-	синдио-
Радикальный ПМА-16	16	29	55
Анионный ПМА-16	69	21	10

лено» длинными алифатическими цепями, кристаллизация которых определяет гексагональный характер упаковки макромолекул в целом. Для решения этого вопроса нами изучены структура и некоторые физические свойства полимеров, содержащих одинаковое число атомов углерода в боковой цепи, но различающихся химической природой и гибкостью основной цепи,— полиалкилакрилатов, полигексадецилметакрилата и сополимеров А-16 и ИПА различной микроструктуры. В табл. 2 представлены зна-

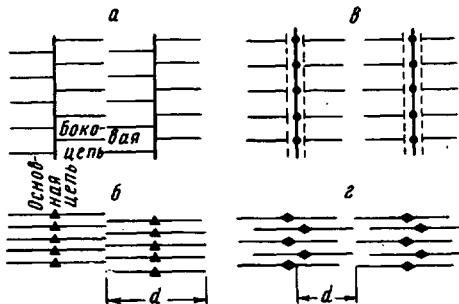


Рис. 1. Схемы упаковок разветвленных макромолекул полиалкилакрилатов (а, б) и полиалкилметакрилатов (с, д);

а, в — основные и боковые цепи расположены в плоскости рисунка; б, г — проекция вдоль осей основных цепей макромолекул

значения межплоскостных расстояний, рассчитанные из рентгенограмм указанных полимеров.

Все исследованные полимеры и сополимеры имеют идентичные с ПА-16 рентгенограммы и значения межплоскостных расстояний в области больших углов, что дает основание приписать им также гексагональную упаковку макромолекул. В ряду полиалкилакрилатов наблюдается повышение величины большого периода с увеличением длины бокового ответвления. Поскольку ПА-17 и ПА-18 имеют идентичный с ПА-16 характер упаковки макромолекул, то

рассчитанный инкремент большого периода при увеличении длины боковой цепи на один атом углерода должен быть равен 2,35 Å. Эта величина соответствует удвоенному шагу частично спирализованной метиленовой цепи и находится в хорошем соответствии с экспериментально полученным значением среднего инкремента в 2,50 Å, что подтверждает расположение боковых цепей под прямым углом к оси основной цепи. Совпадение рассчитанного значения периода (соответствующего сумме длин двух частично спирализованных боковых ответвлений плюс значение ширины основной цепи) и найденного экспериментально дает основание предполагать участие основной цепи полиалкилакрилатов в формировании кристаллитов (табл. 2, рефлекс 1). В этом случае каждая полимерная цепь

Таблица 2

Межплоскостные расстояния исследованных полимеров и сополимеров

Полимер	Межплоскостные расстояния, Å								
	номера дифракционных максимумов								
	малые углы					большие углы			
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Точность вычисления, Å	±1	±0,2	±0,06	±0,05	±0,04	±0,04	±0,02	±0,02	
ПА-16 изотактический и атактический	42	14,7	8,34	6,06	--	4,19	2,43	2,10	
ПА-17 атактический	44,5	14,9	8,84	6,30	--	4,17	2,41	2,08	
ПА-18 атактический	47	15,8	9,50	6,60	5,40	4,15	2,40	2,10	
ПМА-16 изотактический	27	13,5	9,16	--	--	4,19	2,41	--	
ПМА-16 атактический	29	14,7	8,47	--	--	4,19	2,41	--	
Сополимер А-16 (67 мол. %) и ИПА атактический	26,5	13,6	8,69	6,34	--	4,19	2,43	--	
Сополимер А-16 (56 мол. %) и ИПА атактический	26,5	13,9	8,70	--	--	4,19	2,43	--	
Сополимер А-16 (42 мол. %) и ИПА атактический	27	13,6	8,81	--	--	4,19	--	--	
Сополимер А-16 (39 мол. %) и ИПА изотактический	28,5	14,5	--	--	--	4,19	--	--	

представляет собой своеобразную слоевую структуру, состоящую из жестких стержней (спирализованные метиленовые цепи), прикрепленных через карбонильную группу и кислородный атом к основной цепи. Участие последней в кристаллизации диктуется взаимодействием соседних метиленовых ответвлений (рис. 1, а). Небольшой объем и достаточно высокая гибкость основной цепи позволяют ей подходящим образом «встроиться» в кристаллит, не вызывая в нем существенных искажений, на что указывает почти полное отсутствие аморфного рассеяния на рентгенограммах полиалкилакрилатов. Упаковка таких слоевых структур осуществляется достаточно регулярно, без значительных сдвигов слоев друг относительно друга, как это показано на рис. 1, б.

Понижение гибкости основной цепи как за счет сополимеризации А-16 с ИПА, так и за счет введения метильной группы в полиакрилатную цепь (ПМА-16) не вызывает, как видно из табл. 2, изменения характера рентгенограмм под большими углами. Как изотактические, так и атактические сополимеры А-16 с ИПА, а также образцы ПМА-16 имеют гексагональную упаковку макромолекул в кристалле.

Из табл. 2 видно, что величины больших периодов (рефлекс 1) для сополимеров А-16 с ИПА и для ПМА-16 оказываются достаточно близкими, но значительно меньшими, чем большой период для ПА-16, имеющего ту же длину боковой цепи. Различие в величинах большого периода для полиалкилакрилатов, сополимеров А-16 с ИПА и ПМА-16, имеющих одинаковую длину и химическую природу боковых ответвлений, дает основание считать основную цепь ответственной за способ упаковки разветвленных макромолекул. Действительно, ввиду того что кристаллизация разветвленных макромолекул осуществляется при *транс*-расположении боковых ответвлений относительно основной цепи [1], объем, степень гибкости последней и способность к возможным изменениям ее конформации за счет быстро протекающей кристаллизации боковых ответвлений будут определять степень дефектности образующихся кристаллитов.

В случае полиалкилакрилатов, имеющих достаточно гибкую основную цепь, занимающую небольшой объем, боковые ответвления в процессе кристаллизации способны «навязать» основной цепи ту необходимую конформацию, которая позволяет ей подходящим образом «встроиться» в кристаллит. При этом, поскольку гибкость основной цепи полиалкилакрилатов практически почти одинакова для атактических и изотактических макромолекул [5, 6], характер их упаковки также должен быть очень близок. Полученные нами экспериментальные данные показывают, что величина большого периода практически не зависит от конфигурационного строения макромолекул полиалкилакрилатов, а температуры плавления атактических и изотактических полимеров отличаются не более, чем на 1,5° (табл. 3).

Совсем иначе ведут себя при кристаллизации полиалкилметакрилаты и сополимеры А-16 с ИПА. Сравнение атомных моделей для разветвленных макромолекул ПА-16 и ПМА-16 показывает, что объем основной цепи ПМА-16 превышает объем основной цепи ПА-16 (рис. 2). К этому следует добавить и значительно большую жесткость основной цепи как для ПМА-16, так и для сополимеров А-16 с ИПА. Искажение конформации основной цепи и боковых ответвлений в месте крепления их друг с другом приводит к «кажущемуся» увеличению объема основной цепи за счет уменьшения числа метиленовых групп, участвующих в кристаллизации. Плотная упаковка слоевых структур с включением основной цепи в кристаллит, как это показано на рис. 1, а, б для полиалкилакрилатов, оказывается невозможной, следствием чего является появление сдвигов слоев в направлении осей боковых цепей и исключение основной цепи из кристаллитов при сохранении гексагональной упаковки боковых ответвлений (рис. 1, в, г). Согласно предполагаемой схеме упаковки для макромолекул полиалкилметакрилатов, величина большого периода должна определяться

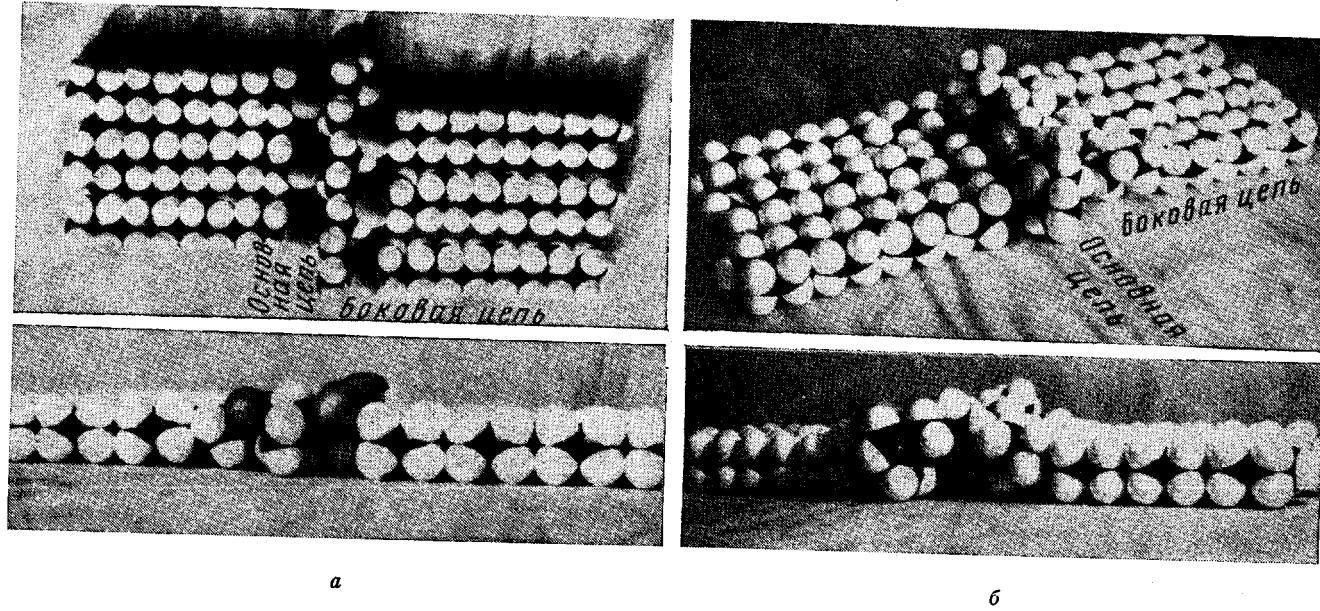


Рис. 2. Атомные модели ПА-16 (а) и ПМА-16 (б)

длинной боковой цепи и величиной сдвига слоевых структур друг относительно друга. Последняя величина, в свою очередь, определяется «кажущимся» объемом основной цепи. При этом следует отметить, что значительно большее различие в сегментальной подвижности изотактических и атактических полиалкилметакрилатов по сравнению с таковыми для полиалкилакрилатов [5, 6] находят свое отражение как в величине больших периодов (табл. 2), так и температур плавления (табл. 3). Как видно из табл. 2 и 3, изотактический ПМА-16 имеет более высокую температуру плавления и меньшую величину большого периода, чем атактический ПМА-16, в то время как изотактический и атактический ПА-16 имеют примерно равные значения периода и температуры плавления.

Таблица 3
Температура, теплота и энтропия плавления разветвленных полимеров
и их мономеров, кристаллизующихся в гексагональной форме

Полимер, мономер	Конфигурация основной цепи	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C} (\pm 0,5)$	$\Delta H_{\text{пл.}}, \text{кал/г}$	$\Delta S_{\text{пл.}}, \text{э. е.}$
ПА-16	Изотактическая	36,5	18,8	18,0
	Атактическая	38,0	19,9	19,0
А-16	—	20,0	21,5	21,7
ПА-17	Атактическая	46,0	24,3	23,6
А-17	—	28,0	26,6	27,4
ПА-18	Атактическая	49,0	24,6	24,8
А-18	—	31,0	27,7	29,5
ПМА-16	Изотактическая	26,0	11,4	11,8
ПАСг-17	Атактическая	22,0	9,4	9,9
Сополимер А-16 (56 моль %) с ИПА	Атактическая	49,5	19,8	19,0
	Атактическая	26,5	9,2	—

Таким образом, несмотря на гексагональную упаковку боковых ответвлений, полиалкилакрилаты и полиалкилметакрилаты характеризуются различным строением слоевых структур: полиалкилакрилаты образуют двухслойную упаковку боковых ответвлений (рис. 1, а, б), полиалкилметакрилаты и сополимеры А-16 с ИПА — однослойную (рис. 1, в, г).

Различие в характере укладки боковых цепей полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов обнаруживается и при рассмотрении порядков отражений от большого периода исследованных полимеров. Как видно из табл. 2, для всех полимеров в области малых углов имеется несколько рефлексов, являющихся порядками дифракции от величины большого периода. Для полиалкилакрилатов наблюдаются более высокие порядки отражения (причем только нечетные), чем для ПМА-16 и сополимеров А-16 с ИПА; для последних имеются как четные, так и нечетные порядки отражения. Наличие большого числа порядков дифракции свидетельствует о достаточно высокой степени упорядоченности в расположении основных и боковых цепей, аналогично тому, как это имеет место у большинства биополимеров [7]. Меньшее число порядков отражения у ПМА-16 и сополимеров А-16 с ИПА (по сравнению с полиалкилакрилатами) и возрастание величины большого периода для сополимеров при увеличении содержания звеньев ИПА (табл. 2) обусловлено большей дефектностью образующихся кристаллитов.

Поскольку образование одно- или двухслойной упаковки гексагонального типа определяется степенью гибкости основной цепи и вероятностью ее вхождения в кристаллит, можно было предположить, что повышение температуры будет увеличивать дефектность образующихся слоевых структур, в результате чего окажется возможным осуществить переход от двухслойной упаковки боковых цепей полиалкилакрилатов к их однослойной

упаковке. Действительно, рентгенографическое исследование изотактического и атактического ПА-16 при температурах на 1—3° ниже их температуры плавления показало, что величина большого периода становится равной 26—27 Å. Найденное значение большого периода для ПА-16 находится в хорошем соответствии с величиной большого периода для ПМА-16, имеющего однослойную упаковку. Этот факт указывает на возможность реализации различных типов слоевых структур для полиалкилакрилатов в зависимости от температуры.

Следует отметить, что в работе [8] на основании рентгенографического исследования полиоктадецилметакрилата, полученного методом анионной полимеризации, предлагается однослойная упаковка его макромолекул, соответствующая смещению слоев, показанных на рис. 1, г, на величину, равную длине боковой цепи. Однако такая схема не дает возможности объяснить переход двухслойной упаковки полиалкилакрилатов к их однослойной упаковке при повышении температуры и представляется нам маловероятной.

Различие в способе упаковки структурных элементов указанных полимеров и сополимеров находит свое отражение в их термодинамических свойствах. В литературе отсутствуют какие-либо данные относительно теплот плавления исследованных полимеров. В работах [9, 10] имеется лишь указание о том, что теплоты плавления для ПМА-16 и ПМА-18 соответствуют теплоте плавления *n*-парафинов, кристаллизующихся в ромбической ячейке и имеющих то же число атомов углерода, что и длина боковой цепи полиалкилметакрилатов. Однако такого соответствия нельзя было ожидать, исходя из предложенной нами модели кристаллизации разветвленных полимеров, основанной на гексагональной упаковке боковых цепей.

В табл. 3 приведены экспериментально найденные величины температур плавления и теплот плавления, а также рассчитанные значения энтропий плавления исследованных полимеров и некоторых соответствующих им мономеров.

Как видно из табл. 3, теплоты плавления всех полимеров имеют довольно низкое значение, лежащее в пределах от 9 до 28 кал/г в зависимости от химической природы полимера и длины его боковой цепи. Эти значения, как правило, приблизительно в 2—2,5 раза меньше значений теплот плавления парафинов, кристаллизующихся в ромбической ячейке и имеющих ту же длину молекул, что и длина боковой цепи полимера. Увеличение длины боковой цепи в ряду полиалкилакрилатов сопровождается увеличением теплоты плавления (выраженной в кал/г), что обусловлено уменьшением вклада основной цепи в общую теплоту плавления полимера.

Отмеченное выше изменение характера упаковки слоев макромолекул при переходе от полиалкилакрилатов к полиалкилметакрилатам и сополимерам А-16 с ИПА очень четко проявляется при сравнении их температур и теплот плавления. Температуры и теплоты плавления изотактического и атактического ПМА-16 значительно ниже соответствующих величин изотактического и атактического ПА-16. Такое различие обусловлено, по-видимому, чрезвычайно высокой степенью дефектности кристаллов, образуемых полиалкилметакрилатами, так как наличие сдвигов между слоями разветвленных макромолекул в направлении осей боковых цепей (рис. 1, г) должно препятствовать включению всей боковой цепи в кристаллиты. Кристаллизация в этом случае будет осуществляться лишь отдельными участками боковых цепей при достаточно строгом чередовании кристаллических и аморфных областей полимера. Аналогичная картина наблюдается и для сополимеров А-16 с ИПА; так, например, введение 44 мол. % ИПА в ПА-16 приводит к понижению температуры плавления ПА-16 до 26,5° с соответствующим падением теплоты плавления до 9,2 кал/г. Из табл. 3 видно, что значения теплоты и температуры плавления для сополимеров весьма близки к таковым для ПМА-16. Дальнейшее увеличение содержания ИПА в сополимерах приводит к уменьшению их температур и теплот плавления,

определение которых с достаточно высокой точностью оказывается уже невозможным ввиду трудности достижения равновесных условий для их кристаллизации. Тем не менее образцы изотактических сополимеров, содержащие около 20 мол. % А-16, еще сохраняют гексагональную упаковку боковых ответвлений и плавятся при 17—18°.

Сравнение $\Delta H_{пл}$ и $T_{пл}$ для ПА-17 и ПВСт-17, имеющих одинаковую длину боковой цепи и кристаллизующихся в одинаковой форме, дало возможность оценить влияние способа «крепления» боковых ответвлений к основной цепи полимера. Как видно из табл. 3, ПВСт-17 имеет более высокую температуру плавления и меньшую теплоту и энтропию плавления, что дает основание предполагать большую подвижность боковых цепей ПА-17 по сравнению с ПВСт-17. Различие в направленности связей в месте крепления бокового ответвления к основной цепи при одинаковой структуре обоих полимеров приводит к различию в подвижности боковых привесков, что сказывается на их термодинамических свойствах.

В заключение рассмотрим сходство и различие в структуре и свойствах полиалкилакрилатов и соответствующих им мономеров. Последние также могут кристаллизоваться в гексагональной форме (помимо триклинической), и сравнение их физических свойств дает возможность оценить эффект полимерной цепи, связывающей мономерные звенья. Необходимо заметить, что такое сравнение является вполне обоснованным только при условии перехода двухслойной упаковки полимеров в однослойную вблизи температуры плавления (что нами и наблюдалось), поскольку мономеры в гексагональной форме кристаллизуются с образованием только однослойной упаковки молекул.

Из табл. 3 следует, что температуры плавления всех исследованных полиалкилакрилатов (ПА-16, ПА-17 и ПА-18) независимо от длины боковой цепи лежат на 16—18° выше температур плавления соответствующих мономеров. Для одинаковых кристаллических модификаций мономера и полимера различие в температуре плавления и соответственно в теплоте и энтропии плавления определяется только наличием химических связей между мономерными звеньями, т. е. это является эффектом полимерного состояния вещества. В самом деле, изменение энтропии при плавлении полиалкилакрилатов меньше, чем изменение энтропии при плавлении соответствующих им мономеров, в то же время теплота плавления для мономерных алкилакрилатов превышает теплоту плавления полимеров. Найденное различие в температурах плавления полимеров и мономеров определяется в основном энтропийным вкладом и соответствует уменьшению подвижности мономерных единиц за счет их связывания основной цепью в единую систему.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Ю. А. Зубовой за ценные советы, данные им при обсуждении работы.

Выводы

1. Проведено сравнительное рентгенографическое и термографическое исследование структуры и физических свойств (температуры, теплоты и энтропии плавления) изотактических и атактических полиалкилакрилатов, содержащих 16, 17 и 18 атомов углерода в боковой цепи, а также полигексадецилметакрилата и сополимеров гексадецилакрилата А-16 и изопропилакрилата (ИПА) различного состава и строения.

2. Установлено, что независимо от конфигурации основной цепи и химического строения все изученные полимеры и сополимеры кристаллизуются в гексагональной ячейке.

3. Обнаружена определяющая роль гибкости основной цепи в способе укладки разветвленных макромолекул, а именно: полиалкилакрилаты кристаллизуются с образованием двухслойной упаковки боковых ответвлений, а полигексадецилметакрилаты и сополимеры А-16 с ИПА образуют однослойную упаковку боковых цепей.

4. Предложены схемы упаковок разветвленных макромолекул полиалкилметакрилатов и полиалкилакрилатов, объясняющие переход последних от двухслойной к однослоиной упаковке вблизи температуры плавления; дано объяснение различию в теплотах плавления исследованных полимеров и сополимеров.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 216, 1968.
2. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C23, 37, 1968.
3. И. Джонс, Сб. Высокомолекулярные соединения, № 4, Госхимиздат, 1945, стр. 71.
4. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
5. J. A. Shetter, J. Polymer Sci., B1, 209, 1963.
6. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 4, 1479, 1962.
7. Б. Р. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
8. H. Ailhaud, Y. Gallot, A. Skoulios, Compt. Rend. 267, 139, 1968.
9. T. Nakahara, K. Motomura, R. Matsuura, J. Polymer Sci., 4, A-2, 649, 1966.
10. T. Nakahara, K. Motomura, R. Matsuura, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 495, 1967.

EFFECT OF FLEXIBILITY OF THE MAIN CHAIN ON STRUCTURE OF CRYSTALLINE POLYMERS AND COPOLYMERS WITH LONG SIDE BRANCHES

*V. P. Shibaev, B. S. Petrukhin, N. A. Plate,
V. A. Kargin*

Summary

Comparative studies of structure and thermodynamical properties (temperature, enthalpy and entropy of melting) of isotactic and atactic polyalkylacrylates with 16, 17 and 18 carbon atoms in the side chains, polyhexadecylmethacrylate and copolymers of hexacylacrylate with isopropylacrylate of different composition and structure have been carried out by means of X-ray and thermographic techniques. Regardless on microtacticity and chemical structure all the polymers and copolymers are crystallized into hexagonal cell. Flexibility of the main chain determines the character of packing of the branched macromolecules. Polyalkylacrylates are crystallized with rising of two-layer packing of the side chains, polyalkylmethacrylates and copolymers of hexadecylacrylate with isopropylacrylate show unilayer packing of the side chains. The schemes of packing of the macromolecules in the crystal are corroborated with their thermodynamical behavior.
