

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

## СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 3

УДК 541.64:539.2:678.71

### СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРАХ ВИНИЛОВОГО РЯДА

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

Виниловые мономеры — алкилакрилаты, алкилметакрилаты, сложные виниловые эфиры, содержащие алкильные группы *n*-алифатического строения длиной в 10 и более атомов углерода являются структурными аналогами соответствующих разветвленных полимеров, упаковка макромолекул которых определяется кристаллизацией боковых ответвлений в гексагональной ячейке [1]. Это делает актуальной проблему изучения структуры таких мономеров, как систем, моделирующих ориентационную упорядоченность полимерных соединений с целью нахождения определенных корреляций между структурой мономеров и полимеров.

Изучение структуры и фазовых переходов мономеров необходимо для понимания процессов твердофазной полимеризации, скорость протекания которой резко меняется вблизи температуры фазовых переходов [2]. Так, авторы работы [3] на примере полимеризации цетилметакрилата в твердой фазе наблюдали резкое увеличение скорости при определенных температурах, которое, по мнению авторов, связано с реализацией в этой области температур некоторого структурного перехода.

В связи с вышеизложенным в данной работе изучены структура и фазовые переходы, а также теплота и энтропия плавления для длинноцепочечных мономеров — алкилакрилатов, содержащих 16, 17 и 18 атомов углерода в алкильной группе, цетилметакрилата и винилстеарата.

#### Экспериментальная часть

Объектами исследования служили эфиры акриловой кислоты, содержащие 16, 17 и 18 атомов углерода в алкильной группе (А-16, А-17 и А-18\* соответственно), цетилметакрилат (МА-16) и винилстеарат (Вст-17).

**Синтез мономеров.** Алкилакрилаты и цетилметакрилат получали алкоголизом метилакрилата и метилметакрилата соответствующими *n*-алифатическими спиртами по методике, описанной в работе [1]. Винилстеарат использовали марки «чистый», перекристаллизованный три раза из ацетона.

Проверка чистоты синтезированных мономеров при помощи метода пластинчатой хроматографии (носитель  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) показала отсутствие примесей.

**Физико-химические методы исследования.** Для изучения структуры использовали рентгенографический метод анализа. Рентгенограммы получали в рентгеновской камере РКБ-86 при съемке на плоскую кассету. Расстояние образец — пленка, определенное по эталону ( $\text{NaCl}$ ), составляло 40 м.м; применяли  $\text{Cu}K\alpha$ -излучение с никелевым фильтром.

Теплоту и температуру плавления определяли методом ДТА на приборе «Дериватограф» (Венгрия) при постоянной скорости нагрева 0,5 град/мин. В качестве стандартных веществ для калибровки прибора использовали стеариновую кислоту и эйкоzan высокой степени чистоты; эталоном служил полиэтилен высокой плотности. Температуру плавления определяли по площади пика плавления с точностью 5—6%, как описано в [5].

\* Цифра указывает число атомов углерода в алкильной группе.

## Обсуждение результатов

Рентгенографическое исследование мономеров показало, что все они образуют несколько кристаллических модификаций, различающихся в зависимости от химического строения функциональной группы (включающей двойную  $C=C$ -связь и сложно-эфирную группу) и четности числа углеродных атомов в метиленовой цепи. Межплоскостные расстояния, рассчитанные из рентгенограмм мономеров, приведены в таблице.

При охлаждении расплавов алкилакрилатов образуется прозрачная твердая фаза, похожая на  $\alpha$ -фазу  $n$ -парафинов. На рентгенограммах алкилакрилатов, находящихся в этой форме, имеется лишь два порядка дифракции, причем только один из них с  $d = 4,12-4,18 \text{ \AA}$ , имеет достаточно высокую интенсивность (таблица). Ориентация этих мономеров вызывает расщепление дифракционного кольца с  $d = 4,12-4,18 \text{ \AA}$  на шесть резких рефлексов, соответствующих гексагональной упаковке молекул.

Гексагональная форма алкилакрилатов устойчива в обычных условиях (на  $5-10^\circ$  ниже температуры плавления) только для А-17, имеющего нечетное число атомов углерода в алкильной группе. Мономеры А-16 и А-18, имеющие четное число атомов углерода в  $n$ -алифатической цепи, при хранении из прозрачной фазы, имеющей гексагональную упаковку молекул, превращаются в белые кристаллические вещества с более высокой температурой плавления (таблица). На рентгенограммах А-16 и А-18 в этой форме имеются четкие дифракционные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям  $4,55$ ,  $3,79$  и  $3,51 \text{ \AA}$  (таблица), совпадающие с межплоскостными расстояниями  $n$ -парафинов, кристаллизующихся в триклини-

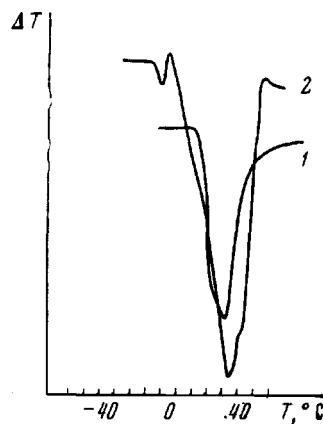


Рис. 1. Термограммы октадецилакрилата в гексагональной (1) и в триклинической (2) формах

ются четкие дифракционные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям  $4,55$ ,  $3,79$  и  $3,51 \text{ \AA}$  (таблица), совпадающие с межплоскостными расстояниями  $n$ -парафинов, кристаллизующихся в трикли-

### Межплоскостные расстояния ( $\text{\AA}$ ) и термодинамические характеристики мономеров\*

Кристаллическая форма	Мономер	$T_{\text{пл}}$ мономера, $^\circ\text{C}$	Температура рентгеновской съемки, $^\circ\text{C}^{**}$	Номера дифракционных максимумов							$\Delta H_{\text{пл}}$ ккал/г	$\Delta S_{\text{пл}}$ э. е.		
				большие углы***										
				малые углы	1	2	3	4	5	6				
Гексагональная	A-16	20	17	26,5	—	4,18	—	—	—	2,43	21,5	21,7		
	A-17	28	20	27,5	—	4,15	—	—	—	2,40	26,6	27,4		
	A-18	31	20	23,5	—	4,12	—	—	—	2,41	27,7	29,5		
Триклиническая	A-16	26	3	26,5	4,55	4,18	3,79	3,52	2,43	2,43	42,4	42,0		
	A-18	34	20	23,5	4,55	4,16	3,79	3,51	—	—	45,7	48,3		
Ромбическая	MA-16	20	3	21	4,55	4,24	3,79	3,51	—	—	34,0	36,0		
	Bst-17	34	20	26	4,51	4,15	3,72	3,51	—	—	37,9	38,3		
Ромбическая + триклиническая	A-17	—	-196	27,5	4,66	4,22	3,81	3,35	—	—	—	—		
	—	A-16	—	-196	26,5	4,64	—	3,73	—	—	—	—		
	—	MA-16	—	-196	22	4,58	4,23	3,93	3,57	—	—	—		

\* В таблице представлены наиболее существенные значения межплоскостных расстояний, необходимые для определения кристаллической формы мономеров и способа упаковки молекул.

\*\* Съемку образцов проводили после охлаждения расплавов мономеров.

\*\*\* Подчеркнуты наиболее интенсивные рефлексы.

ной форме [6]. Это позволяет предположить существование A-16 и A-18 в триклинической модификации при данных температурах. Как видно из таблицы, мономеры в этой форме имеют более высокие значения энтропии и энталпии плавления, чем в гексагональной форме. Следует отметить, что поведение A-16 и A-18 аналогично поведению длинноцепочных сложных эфиров и некоторых других функциональных производных *n*-парафинов [7], т. е. триклиническая форма образуется через гексагональную, однако

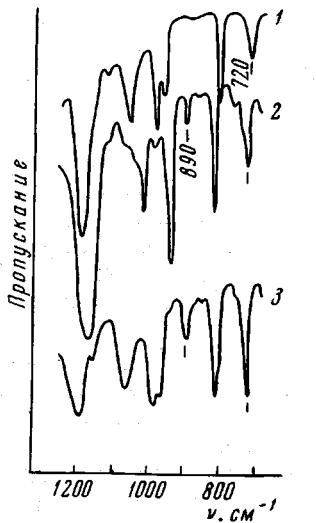


Рис. 2. ИК-спектры: A-16 в гексагональной форме (1); MA-16 (2) и A-18 (3) в триклинической форме

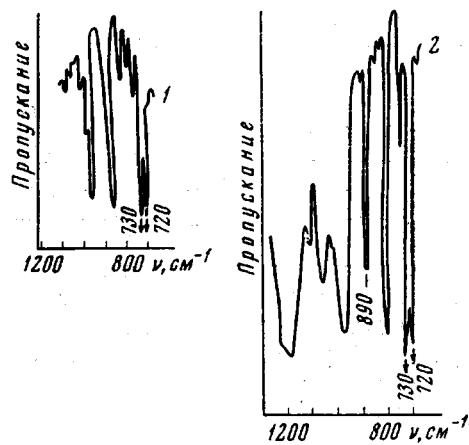


Рис. 3. ИК-спектры Вст-17 (1) и А-17 (2), снятые при  $-196^{\circ}$

этот переход необратим и при плавлении триклинической формы мономера сразу образуется изотропная жидкость.

В отличие от алкилакрилатов, MA-16 и Вст-17 не образуют гексагональную форму и при охлаждении сразу превращаются в белые кристаллические вещества. Сравнение их рентгенограмм и значений межплоскостных расстояний с таковыми для *n*-парафинов [6] дает основание утверждать, что кристаллизация MA-16 осуществляется в триклинической ячейке, а Вст-17 — в ромбической. Невозможность кристаллизации этих мономеров в гексагональной форме, по-видимому, связана с затруднением вращения молекул за счет увеличения объема функциональной группы (MA-16) или иного расположения эфирной связи и карбонильной группы (Вст-17).

Исследование мономеров A-16, A-18 и MA-16 рентгенографическим и термографическим методами при температурах ниже  $0^{\circ}$  выявило ряд особенностей, связанных, по-видимому, с различной подвижностью отдельных частей молекул. При температуре ниже  $0^{\circ}$  (рис. 1) у этих мономеров имеется эндотермический переход первого рода, составляющий 2—3% от общей теплоты плавления кристаллов; у A-16 этот переход осуществляется при температуре около  $-25^{\circ}$ , у MA-16 при  $-18$  и у A-18 при  $-10^{\circ}$ . Как видно из таблицы, при температуре  $-196^{\circ}$ , т. е. ниже этого перехода наблюдается изменение межплоскостных расстояний на рентгенограммах указанных мономеров. Это может быть связано с образованием новой кристаллической формы за счет потери подвижности функциональной группы, содержащей двойную связь. Следует отметить, что подобный низкотемпературный переход имеется и в длинноцепочных олефинах [8], что дает основание связать появление этого перехода с подвижностью винильной группы.

Значения больших периодов (рефлекс I, таблица) показывают, что для всех мономеров в любой кристаллической форме при различных температурах характерна однослойная упаковка молекул; это следует из того, что значения межплоскостных расстояний, соответствующие большому периоду, близки по величине к длине молекул мономеров.

Существование нескольких модификаций в изученных мономерах, которые аналогичны модификациям функциональных производных *n*-парафинов и триглицеридов, содержащих то же число атомов углерода в метиленовой цепи, подтверждается и изучением их ИК-спектров. Как было показано Чапмэном [9, 10], различным кристаллическим модификациям длинноцепочечных соединений соответствуют характерные полосы поглощения в их ИК-спектрах. Так, гексагональная форма характеризуется сильным единичным поглощением в области  $720 \text{ см}^{-1}$ , соответствующим колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп метиленовой цепи. Для более стабильной формы — ромбической — наблюдается расщепление этой полосы поглощения на два пика (в области  $717$  и  $727 \text{ см}^{-1}$ ) примерно равной интенсивности, связанное с взаимодействием двух цепей в кристаллической ячейке. Для триклинической модификации характерно появление нового пика поглощения в области  $890 \text{ см}^{-1}$  при сохранении полосы поглощения в области  $720 \text{ см}^{-1}$ .

ИК-спектры всех изученных алкилакрилатов в гексагональной форме идентичны между собой и имеют единичное поглощение в области  $720 \text{ см}^{-1}$ , а для А-16, А-18 и МА-16, которые, как было доказано рентгенографически, существуют в триклинической форме, действительно обнаружено дополнительное поглощение в области  $890 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2).

Кристаллическая форма Вст-17 при низкой температуре не меняется, в то время как А-17 при  $-196^\circ$  существует в смешанной триклинической и ромбической форме (рис. 3), которая в обычных условиях неустойчива и переходит в гексагональную.

Сравнение кристаллической структуры мономеров со структурой соответствующих полимеров, описанной в работе [1], позволяет сделать важный вывод о том, что соединение молекул мономера химическими связями в цепь допускает вращение алкильных групп вокруг их длинных осей и препятствует их более плотной упаковке. Поэтому, в то время как алкилакрилаты существуют в нескольких кристаллических модификациях, а МА-16 и Вст-17 не образуют гексагональной упаковки молекул, соответствующие им полимеры кристаллизуются в ячейке гексагонального типа.

## Выводы

1. Используя рентгенографический, термографический и ИК-спектрографический методы, проведено исследование структуры и фазовых переходов длинноцепочечных мономеров алкилакрилатов, содержащих 16—18 атомов углерода в алкильной группе, а также гексадецилметакрилата и винилстеарата.

2. Показано, что алкилакрилаты существуют в двух кристаллических модификациях (гексагональной и триклинической), в то время как цетилметакрилат и винилстеарат образуют только одну кристаллическую форму (триклиническую и ромбическую соответственно), что связано с различием в их химическом строении (при одинаковом строении алкильной группы).

3. Обнаружены переходы первого рода при температуре ниже  $0^\circ$  в алкилакриатах и цетилметакрилате и, исходя из результатов рентгенографического и термографического анализа, сделано предположение о большей подвижности функциональной группы по сравнению с *n*-алифатической цепочкой в кристаллическом состоянии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 216, 1968.
2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 602, 1964.
3. Gy. Nagy, K. Nyitrai, G. Kovacs, N. Fedorova, Acta Chim. Hung., 43, 121, 1965.
4. E. R. Fitzgerald, J. Chem. Phys., 32, 771, 1960.
5. Л. Г. Берг, Докл. АН СССР, 49, 672, 1945.
6. Ю. В. Минух, Диссертация, 1959.
7. G. Shearer, J. Chem. Soc., 123, 3153, 1923.
8. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. В. М. Татевского, Госнаучтехиздат нефтяной и горно-топливной литературы, 1960.
9. D. Chapman, J. Chem. Soc., 1957, 4489.
10. D. Chapman, Chem. Reviews, 62, 433, 1962.

## STRUCTURE AND PHASE TRANSITIONS IN LONG-CHAIN CRYSTALLINE VINYL MONOMERS

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

### Summary

Structure and phase transitions in long-chain alkylacrylates with 16, 17 and 18 carbon atoms in the alkyl group, cetylmethacrylate and vinylstearate have been studied. As shown by X-ray and infrared analysis, the monomers form several crystallographic modifications depending on structure of functional group, evenness of number of carbon atoms in the radical. Alkylacrylates exist in two modifications (hexagonal and triclinic), cetylmethacrylate and vinylstearate have only one form (triclinic or rombic correspondingly). X-ray and thermographic studies below 0°C reveal a number of peculiarities related to different mobility of different parts of the molecules. In cetylmethacrylate and acrylates the first order transitions below melting point are observed.