

представлениям [10], приводит к повышению прочностных и усталостных свойств резин.

При термоокислительном воздействии (рис. 2, б) для всех образцов, вулканизованных АФ и АФС олигомерами, релаксация напряжения протекает с меньшей скоростью, чем для серных и перекисных вулканизаторов. Последние в этих условиях подвергаются автокатализическому окислению. Термоокислительная устойчивость вулканизаторов, полученных с указанными олигомерами, связана с ингибирующим действием на деструктивные процессы в каучуках *n*-замещенных фенолов и их сульфидов, входящих в структуру поперечной связи вулканизата. С указанным фактом, очевидно, связано высокое сопротивление термоокислительному старению резин, вулканизованных АФ и АФС олигомерами.

### Выводы

1. Установлено, что при вулканизации *цис*-полибутадиена алкилфенолдисульфидформальдегидными олигомерами возникают поперечные связи, различающиеся по химическому строению и энергии. При этом, наряду с термостойкими образуются термолабильные сульфидные связи.

2. Замещенные фенолы и их сульфиды, входящие в структуру вулканизата, ингибируют термоокислительную деструкцию каучука.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
24 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Шварц, И. И. Эйтингон, Н. П. Стрельникова, У. К. Садыхова, Авт. свид. 166484; Бюлл. изобретений, 1964, № 22.
2. А. Г. Шварц, И. И. Эйтингон, Н. П. Стрельникова, И. Л. Айзинсон, И. И. Жукова, Каучук и резина, 1968, № 10, 14.
3. И. Л. Айзинсон, А. Г. Шварц, И. И. Эйтингон, И. И. Жукова, Всесоюзное научно-техническое совещание по модификации полимеров, Тезисы докладов, Москва, 1968, стр. 185.
4. И. Л. Айзинсон, А. Г. Шварц, И. И. Эйтингон, И. И. Жукова, В. М. Мещанин, XVII конференция по высокомолекулярным соединениям, программа, Изд-во АН СССР, 1969, стр. 146.
5. R. J. Flory, J. Rehnig, J. Chem. Phys., 11, 52, 1943.
6. Л. В. Гинзбург, Диссертация, 1964.
7. J. Schafsm, Chem. Weekbl., 54, 61, 1958.
8. Ю. Н. Никитин, В. Г. Эштейн, М. А. Поляк, Каучук и резина, 1968, № 4, 8.
9. J. R. Dunning, J. Scanlan, The Chemistry and Physics of rubber-like substances, by L. Bateman, London, 1963; Химия и технология полимеров, 1964, № 11, 77.
10. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, И. И. Гольберг, К. Г. Кувышев, Коллоидн. ж., 24, 141, 1962.

УДК 541.64:620.183

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ С ДЛИННЫМИ БОКОВЫМИ ОТВЕТВЛЕНИЯМИ

Ю. А. Зубов, Б. С. Петрухин, В. П. Шибаев

Проведенные нами ранее структурные исследования ряда полиалкилакрилатов, полиалкилметакрилатов и сложных поливиниловых эфиров с длинными боковыми ответвлениями, содержащими 10—16 атомов углерода в боковой *n*-алифатической цепи, выявили возможность их кристаллизации за счет упаковки боковых ответвлений в гексагональной ячейке

*К статье А. Т. Серкова*

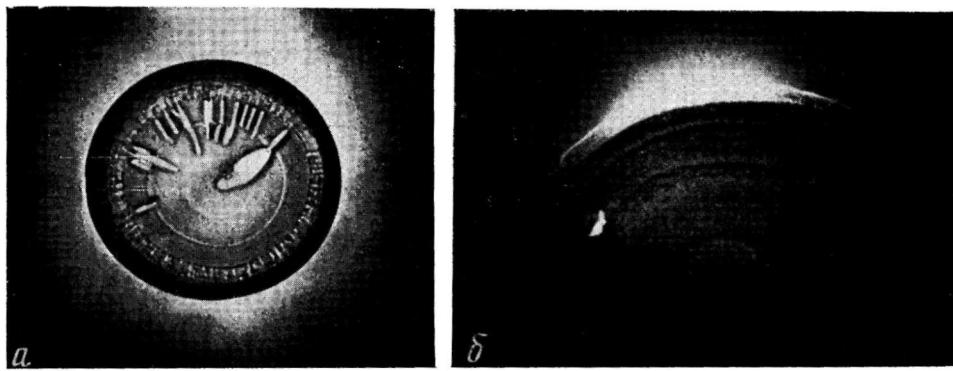


Рис. 1. Ритмичные структуры при высаживании полиакрилнитрила (а) и полисульфоамида (б) из их концентрированных растворов ( $\times 30$ )

*К статье Ю. А. Зубова и др., к стр. 290*

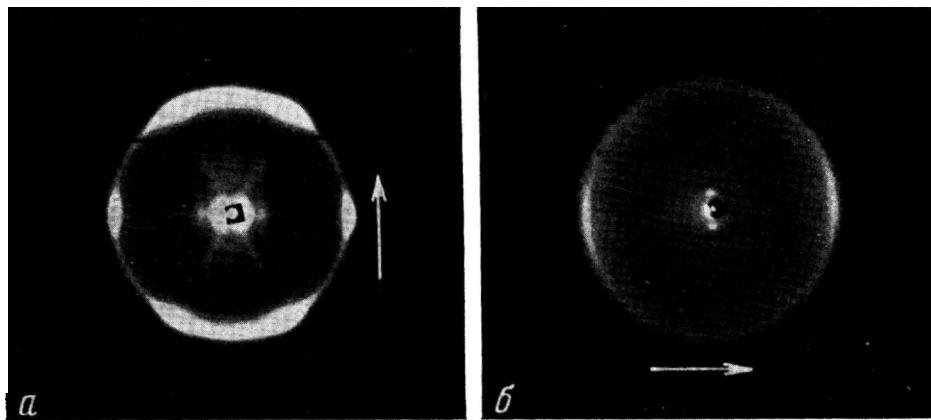


Рис. 2. Рентгенограммы одноосно-ориентированных образцов ПА-16 (а) и ПМА-16 (б).  
Стрелкой показано направление оси ориентации

[1—3]. Все текстур-рентгенограммы одноосион-ориентированных образцов этих полимеров характеризовались наличием нескольких сильных экваториальных рефлексов под малыми углами дифракции. Первый из этих рефлексов был обусловлен существованием либо двухслойной (полиалкилакрилаты и сложные поливиниловые эфиры), либо однослойной (полигексадецилметакрилат (ПМА-16), сополимеры гексадецилакрилата (А-16) и изопропилакрилата (ИПА)) упаковки боковых цепей разветвленных макромолекул, схемы строения которых даны в [1, 3]. Появление же остальных рефлексов под малыми углами, а также различное поведение полиалкилакрилатов и ПМА-16 при ориентации, обнаруживаемое по характеру их рентгенограмм, оставалось неясным и требовало объяснения.

В данной работе на примере полигексадецилакрилата (ПА-16) и ПМА-16 подробно рассмотрены причины возникновения указанных рефлексов и дано объяснение некоторым особенностям структуры разветвленных полимеров, связанным с их газокристаллическим состоянием.

Ниже представлены значения межплоскостных расстояний атактических ПА-16 и ПМА-16, вычисленные из рефлексов под малыми углами ( $\text{\AA}$ ):

ПА-16	$42,0 \pm 1$	$14,7 \pm 0,2$	$8,34 \pm 0,06$	$6,06 \pm 0,05$
ПМА-16	$29,0 \pm 1$	$14,7 \pm 0,2$	$8,67 \pm 0,06$	—

Сравнивая между собой полученные значения для каждого из полимеров, легко заметить, что в пределах точности измерений рефлексы под малыми углами для ПА-16 являются соответственно 1, 3, 5 и 7-м порядками дифракции на периоде в  $42 \text{ \AA}$  и для ПМА-16 — 1, 2, 3-м порядками дифракции на периоде  $29 \text{ \AA}$ . Отметим, что для полиалкилакрилатов, содержащих 17 и 18 атомов углерода в боковой цепи, также наблюдаются только нечетные порядки отражения (число которых увеличивается с ростом длины боковой цепи), в то время как сополимеры А-16 с ИПА дают как четные, так и нечетные порядки дифракции [3]. Следовательно, полимеры, образующие двухслойную упаковку боковых ответвлений, характеризуются только нечетными порядками дифракции, а полимеры с однослойной упаковкой — дают как четные, так и нечетные порядки дифракции.

Для выяснения причин появления только нечетных порядков дифракции рассмотрим некоторые особенности структуры ПА-16 и ПМА-16. Характерной особенностью их слоевой структуры, по-видимому, следует считать наличие участков с пониженней электронной плотностью между боковыми цепями, образующими гексагональную упаковку. Эти участки показаны на рис. 1 в виде незаштрихованных областей, которые в дальнейшем мы будем называть полостями. Длина полости согласно ранее предложенной модели [3] приблизительно равна длине боковой цепи. Соседняя боковая цепь располагается по другую сторону основной цепи и должна быть соосна полости. С другой стороны, в соответствии с принципом плотной упаковки молекул боковые цепи одних макромолекул должны входить своими концами в полости между боковыми цепями соседних макромолекул. При такой схеме упаковки возникают линейные образования с чередующимся расположением полостей и боковых цепей, или иначе, с периодическими флюктуациями электронной плотности вдоль направления, совпадающего с осью любой боковой цепи. При этом длина линейного элемента много больше, чем длина полости (или боковой цепи).

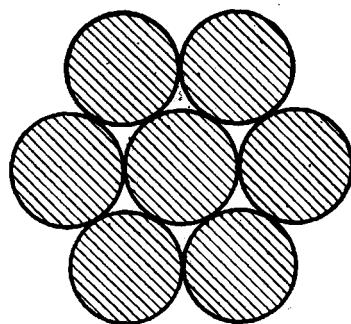


Рис. 1. Гексагональная упаковка боковых ответвлений в плоскости, перпендикулярной их оси

Интенсивность экваториальных рефлексов под малыми углами будет пропорциональна квадрату структурной амплитуды  $F$ . В то же время, структурная амплитуда  $F$  является фурье-трансформантой проекции электронной плотности линейного структурного элемента на плоскость, перпендикулярную оси текстуры (рис. 2, см. вклейку к стр. 254).

Принимая во внимание вышеуказанное и используя схему рис. 2, вычислим амплитуду рассеяния

$$F(X) = \int_0^{D/2} \rho_x^{(1)} e^{-2\pi i x X} dx + \int_{D/2}^D \rho_x^{(2)} e^{-2\pi i x X} dx, \quad (1)$$

где  $\rho_x^{(1)}$  и  $\rho_x^{(2)}$  — плотности проекции боковой цепи и полости,  $x$  и  $X$  — координаты в пространстве объекта и в обратном пространстве,  $D$  — величина большого периода.

После интегрирования (1) найдем, что

$$F(X) = \frac{1}{2\pi i X} (-\rho_x^{(1)} e^{-\pi i D X} + \rho_x^{(1)} - \rho_x^{(2)} e^{-2\pi D X} + \rho_x^{(2)} e^{-\pi i D X}) \quad (2)$$

Далее подсчитаем интенсивность малоуглового рефлекса в максимуме, т. е. при  $X = n/D$ , где  $n$  — целое число, характеризующее порядок отражения. После преобразования (2) получим

$$F\left(X = \frac{n}{D}\right) = -\frac{D}{2\pi i n} \Delta\rho (e^{-in\pi} - 1),$$

где  $\Delta\rho = \rho_x^{(1)} - \rho_x^{(2)}$ . Отсюда интенсивность малоуглового рассеяния в максимуме можно записать как

$$I \sim F \cdot F^* = \frac{D^2}{\pi^2 n^2} \Delta\rho^2 \sin^2 \frac{\pi n}{2}, \quad (3)$$

где  $F^*$  — комплексно сопряженная величина  $F$ . Из (3) видно, что  $I$  отлична от нуля только при нечетных значениях  $n$ . Следовательно, наличие нечетных порядков малоугловых рефлексов для поликарбонатов связано с периодическим чередованием полостей и боковых цепей вдоль оси последних.

Трудно представить такое же периодическое чередование «полостей» и боковых цепей для ПМА-16, имеющего однослойную упаковку боковых ответвлений и большой период, равный 29 Å. Наличие в ПМА-16 метильных групп, обусловливающих значительное искажение конформаций боковых и основных цепей при кристаллизации, приводит, с одной стороны, к нарушению соосности полостей и боковых цепей и, с другой стороны, к более «рыхлой» упаковке концов боковых ответвлений соседних макромолекул. Вследствие искажений конформации основной цепи образуются дефектные области в центре кристаллита, что, в свою очередь, вызывает нарушение когерентности рентгеновского рассеяния между его обеими частями и приводит к уменьшению величины большого периода.

Проекция плотности линейного элемента на экваториальную плоскость в этом случае представлена рис. 2, б. Выполнив расчет аналогично приведенному выше, получим следующее выражение интенсивности малоуглового рассеяния для ПМА-16:

$$I \sim \Delta\rho^2 \sin^2 \frac{\pi l n}{D}, \quad (4)$$

где  $l$  — величина дефектного участка, существенно меньшая длины боковой цепи. Из выражения (4) видно, что в случае ПМА-16 должны наблю-

даться как четные, так и нечетные порядки дифракции под малыми углами, что совпадает с экспериментальными данными не только для ПМА-16, но и для сополимеров А-16 с ИПА, также имеющих однослойную упаковку боковых ответвлений. При  $l = D/2$  (рис. 2, а) выражение (4) переходит в формулу (3). Следует отметить, что формула (4) также была получена при изучении дифракции на «стопке» пластинчатых монокристаллов полиэтилена [4, 5].

Различие в гибкости основной цепи ПА-16 и ПМА-16, приводящее к образованию слоевых структур разного типа, обнаруживается достаточно наглядно и при изучении рентгенограмм ориентированных образцов. Если рентгенограммы одноосно-ориентированных образцов ПА-16 характеризуются наличием шести резких рефлексов, соответствующих межплоскостному расстоянию 4,19 Å (рис. 3, а), то на рентгенограммах ПМА-16 (рис. 3, б) наблюдается лишь появление меридиональных сгущений на дебаевском кольце в области 4,19 Å. Как показывает анализ этой текстуры, с помощью сферы Эвальда и сферы нормалей такое распределение интенсивности по азимуту дебаевских колец обусловлено особым видом текстуры. Ось текстуры располагается в плоскости сечения гексагональной упаковки боковых цепей, причем плоскость сечения упаковки остается параллельной оси волокна. Такую текстуру можно рассматривать как набор аксиальных текстур с осями, изменяющими свое направление в плоскости сечения гексагональной упаковки.

Расчет показывает, что в этом случае азимутальное распределение интенсивности может быть представлено формулой

$$I \sim \frac{nd}{2\pi \sqrt{1 - \cos^2 \theta \cdot \cos^2 \phi}}, \quad (5)$$

где  $\theta$  — угол Брэгга,  $\phi$  — азимутальный угол дебаевского кольца, т. е. угол между меридианом рентгенограммы и радиусом, проведенным из центра рентгенограммы в любую точку дебаевского кольца. Для данного дебаевского кольца  $\theta = \text{const}$ , и, следовательно, интенсивность будет функцией только азимутального угла  $\phi$ . Из формулы (5) видно, что интенсивность достигает максимальной величины на меридиане рентгенограммы (при  $\phi = 0$ ), что согласуется с экспериментальным наблюдением для ПМА-16. Таким образом, особый вид наблюданной текстуры определяется резориентацией участков гексагональной упаковки боковых цепей, обусловленной высокой жесткостью основной цепи.

Однако, несмотря на различие в слоевых структурах ПА-16 и ПМА-16, эти полимеры, а также другие полиалкилакрилаты и сополимеры А-16 с ИПА [3] в одинаковой мере обладают характерными особенностями, позволяющими приписать их структуре газокристаллический характер. В теории рентгеноструктурного анализа [6] показано, что в случае статистического вращения цепных молекул (в рассматриваемых полимерах роль таких молекул выполняют боковые цепи) максимальный порядок отражения ( $n_{\max}$ ) определяется выражением

$$n_{\max} \sim \frac{\pi}{8k}, \quad (6)$$

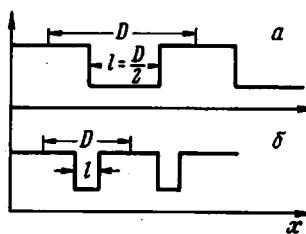


Рис. 3. Проекция плотности структурного линейного элемента на экваториальную плоскость для ПА-16 (а) и ПМА-16 (б) ( $D$  — большой период,  $l$  — длина полости (а) или дефектного участка (б))

где  $k$  — коэффициент радиальной неоднородности молекулы. Этот безразмерный коэффициент может быть выражен как отношение радиуса неоднородности молекулы ( $r_n$ ) к среднему диаметру молекулы ( $2r_{cp}$ )

$$k = \frac{r_n}{2r_{cp}} = \frac{r_{\max} - r_{\min}}{r_{\max} + r_{\min}}, \quad (7)$$

где  $r_{\max}$  и  $r_{\min}$  соответствуют максимальному и минимальному радиусам молекул (боковых цепей) соответственно. В исследуемых нами соединениях для боковых  $n$ -алифатических цепей ( $r_{\max} = 2,55 \text{ \AA}$ ,  $r_{\min} = 1,75 \text{ \AA}$ ) значение  $k \approx 0,19$ . С таким значением коэффициента радиальной неоднородности из формулы (7) получаем, что  $n_{\max} = 2$ . Это означает, что рентгенограммы всех изученных нами полимеров в области больших углов должны характеризоваться наличием двух порядков дифракции. Кроме того, при наличии плотной гексагональной упаковки между отражениями (100) и (200) должен появиться рефлекс (110). Как следует из [1, 3] на рентгенограммах полиалкилакрилатов, ПМА-16 и сополимеров А-16 с ИПА действительно присутствуют все три рефлекса, что свидетельствует о газокристаллическом состоянии исследованных соединений.

### Выводы

1. На основании данных рентгенографического анализа полигексадецилакрилата (ПА-16) и полигексадециметакрилата (ПМА-16) предложены модели структуры полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов (с длиной боковой цепи в 10 и более углеродных атомов), объясняющие двухслойный или однослойный тип гексагональной упаковки боковых ответвлений и возникновение четных и нечетных порядков рефлексов под малыми углами.

2. Установлено, что образование особого вида текстуры ПМА-16 обусловлено повышенной жесткостью основной цепи и выведена формула для азимутального распределения интенсивности рассеяния.

3. Приведены доказательства, подтверждающие газокристаллическую структуру полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
25 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., А10, 216, 1968.
2. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, В. А. Кагин, J. Polymer Sci., C23, 37, 1968.
3. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., А12, 140, 1970.
4. V. Y. Nukushina, Y. Itoh, E. W. Fischer, J. Polymer Sci., B3, 383, 1965.
5. J. M. Schultz, W. H. Robinson, G. M. Pound, J. Polymer Sci., 5, A-2, 511, 1967.
6. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 304.