

УДК 541.6 : 53

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ*Н. А. Платэ, В. П. Шибаев*

Среди широкого круга линейных полимеров особое место занимают полимеры, макромолекулы которых имеют «гребнеобразное» строение, т. е. содержат длинные боковые α -алифатические ответвления в каждом мономерном звене. Примером таких соединений могут служить высшие поли- α -олефины, полиалкилакрилаты, простые и сложные поливиниловые эфиры и др. Несмотря на то, что формально такие полимеры должны быть отнесены к классу линейных полимеров (поскольку длина боковых ответвлений много меньше длины основной цепи), тем не менее ряд специфических свойств заставляет рассматривать гребнеобразные полимеры как особый тип разветвленных полимерных соединений, существенно отличающихся по своему поведению от полимеров линейного строения. Большой интерес, проявляемый в последние годы к исследованию свойств таких полимеров [1—10], обусловлен, по-видимому, рядом причин.

Во-первых, изучение структуры полимеров такого необычного строения представляет существенный интерес с точки зрения понимания вообще процессов структурообразования полимеров. Действительно, в строении гребнеобразных макромолекул заложены определенные элементы упорядоченности, связанные с наличием двух типов структурных единиц — основной цепи и длинных боковых ответвлений. Ввиду специфики строения естественно предположить, что ближний порядок в таких соединениях должен иметь иной характер, чем в случае линейных макромолекул. Если в линейных полимерах этот порядок носит в основном ориентационный и в определенной степени одномерный характер с осью симметрии, параллельной оси молекулы, то для гребнеобразных полимеров существует возможность реализации двухмерного порядка, обусловленного внутримолекулярным взаимодействием длинных боковых ответвлений и межмолекулярным взаимодействием основных цепей.

Во-вторых, гребнеобразные макромолекулы можно рассматривать как молекулы низкомолекулярных длинноцепочечных соединений (например, парафинов), где основная цепь выступает в роли структурно-химической связующей. Естественно возникает вопрос об аналогии и отличии свойств гребнеобразных полимеров от свойств таких низкомолекулярных аналогов, т. е. выяснения специфики именно полимерного строения этих соединений.

Особый интерес представляют эти соединения с точки зрения особенностей как конформационного строения, где ван-дер-ваальсовые силы взаимодействия длинных метиленовых групп могут выполнять ту же роль, что и водородные связи в природных и синтетических полипептидах, стабилизируя внутримолекулярную структуру макромолекул.

В настоящей статье рассмотрены особенности структуры и физико-химического поведения гребнеобразных полимеров в конденсированной фазе и растворах. Имеющиеся данные дают основание рассматривать эти полимеры как особый тип высокоупорядоченных полимерных систем и наметить основные пути их возможного использования.

Работы по изучению структуры и свойств полимеров с длинными боковыми ответвлениями были начаты несколько лет назад на кафедре высокомолекулярных соединений в МГУ по инициативе В. А. Каргина. Основные результаты, о которых в дальнейшем пойдет речь, были получены при изучении гребнеобразных полимеров на основе простых и сложных виниловых эфиров, полимеров акрилового и метакрилового ряда и некоторых их сополимеров.

Отсутствие в литературе каких-либо систематических исследований структуры указанного типа полимеров (за исключением поли- α -олефинов

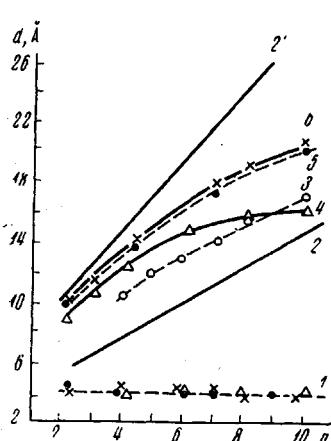


Рис. 1

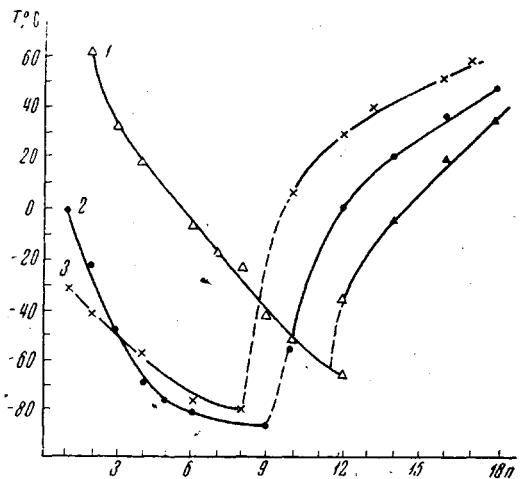


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость межплоскостных расстояний d_1 (1) и d_2 (3—6) от числа углеродных атомов в боковой цепи (n) для полимеров в высокоэластическом состоянии:

1 — d_1 , 2 — d_2 и $2' = d_2'$ — теоретические кривые для однослоевой и двухслойной упаковок соответственно; 3 — изотактические поли- α -олефины [2]; 4 — ПМА; 5 — ПА; 6 — ПВЭ

Рис. 2. Зависимость T_c и $T_{пл}$ от длины боковой цепи в ряду гребнеобразных полимеров: 1 — ПМА; 2 — ПА; 3 — простые виниловые эфиры

[2]) требовало, в первую очередь, установления определенных корреляций между структурными особенностями гребнеобразных полимеров и их молекулярными параметрами, такими, как длина разветвлений, конфигурация и гибкость основной цепи полимера, а также химическая природа основной цепи полимера и звена (участка крепления), соединяющего основную и боковые цепи.

Прежде чем переходить непосредственно к результатам исследований полимеров, имеющих достаточно длинные боковые ответвления ($C = 10$ и более), рассмотрим, что представляют собой в структурном отношении полимеры с более короткими n -алифатическими заместителями.

Рентгенографическое исследование атактических полиалкилакрилатов (ПА), полиалкилметакрилатов (ПМА) и сложных поливинилалкиловых эфиров (ПВЭ) с длиной боковых ответвлений от 2 до 10 атомов углерода показало, что структура этих полимеров в высокоэластическом состоянии характеризуется следующими особенностями [11, 12]. На рентгенограммах полимеров наблюдается наличие двух дифракционных максимумов, соответствующие значения межплоскостных расстояний которых, в зависимости от длины боковых цепей, представлены на рис. 1. Величина максимума, соответствующая межплоскостному расстоянию $d_1 = 4,6\text{--}4,7 \text{ \AA}$ для ПА и ПВЭ и $4,8\text{--}5,0 \text{ \AA}$ для ПМА, практически не зависит от длины боковой цепи полимера. Это значение межплоскостного расстояния аналогично величине дифракционного максимума, наблюдавшегося на рентгенограммах расплавов n -парафинов [13] и обусловлено взаимодействием бо-

ковых метиленовых групп. Несколько большее значение этого межплоскостного расстояния для ПМА можно объяснить наличием метильной группы, вносящей определенные искажения в локальную упорядоченность метиленовых цепочек. В пользу последнего свидетельствует также уменьшение величины d_1 в ряду ПМА с ростом длины боковых ответвлений, где роль основной цепи в общей доле рассеивающих элементов гребнеобразной молекулы заметно уменьшается.

Величина же дифракционного максимума в области малых углов зависит от длины боковой цепи полимера; межплоскостное расстояние, соответствующее данному максимуму, растет с увеличением длины боковой цепи для всех классов изученных полимеров. Такой характер изменения d_2 связан с существованием определенного порядка в расположении основных цепей, разделенных боковыми метиленовыми цепочками. При этом величина d_2 может служить своеобразным критерием конформационного строения метиленовых цепочек. О степени «свернутости» боковых ответвлений можно при этом судить по результатам сравнения экспериментально полученных значений d_2 и теоретически рассчитанных величин d_2' , соответствующих либо длине одного бокового ответвления (при условии, что метиленовая цепь имеет конформацию плоского зигзага) — однослойная упаковка (кривая 2), либо сумме длин двух вытянутых боковых цепей совместно с шириной основной цепи — двухслойная упаковка (кривая 2'). Как видно из рис. 1, величины межплоскостных расстояний d_2 для низших членов гомологических рядов исследованных полимеров соответствуют случаю двухслойной упаковки, т. е. практически это не что иное как межмолекулярное расстояние относительно основных цепей полимеров. Увеличение длины боковых ответвлений сопровождается уменьшением значения инкремента в величине d_2 , что свидетельствует об отклонении конформации боковых цепей от формы плоского зигзага. Такое своеобразное сворачивание или изгибание метиленовых цепей начинается уже при длине боковых ответвлений больше, чем 4–5 углеродных атомов, что хорошо согласуется с данными [14] по исследованию конформационного строения газообразных и жидких алканов с $C \geq 5$ (являющихся аналогами боковых групп), для которых установлена возможность значительного сворачивания (изгиба) молекул.

Роль основной полимерной цепи в гребнеобразных молекулах сводится к введению дополнительных ограничений, накладываемых на конформационный набор возможных состояний боковых ответвлений. Так, большая свернутость боковой цепи в ПМА по сравнению с ПА и ПВЭ (рис. 1) может быть следствием значительных искажений боковой цепи в месте ее крепления к основной цепи полимера за счет наличия объемной CH_3 -группы. На этом же рисунке представлены значения межплоскостных расстояний для аморфных изотактических поли- α -олефинов с α -алифатическими боковыми группами [2]. Видно, что точки, соответствующие d_2 для этих полимеров, в основном группируются ниже кривых для ПМА, ПВЭ и ПА. Таким образом, в случае поли- α -олефинов свернутость метиленовых цепей максимальна из-за отсутствия полярных группировок в их макромолекулах, играющих существенную роль в ограничении подвижности боковых цепей. Можно полагать, что разветвленные полимеры представляют собой удобные модели для изучения структуры и конформационных особенностей молекул нормальных углеводородов и их производных, а основную цепь можно рассматривать как своеобразный «ограничитель» возможных степеней свободы малых молекул.

Склонность гребнеобразных макромолекул к упорядочению за счет ассоциации боковых цепей находит отражение в легкости образования ленточных структур, характерных для эластомеров [15, 16].

Таким образом, структурные исследования свидетельствуют о высокой степени упорядоченности макромолекул разветвленных полимеров даже в области высокоэластического состояния, что проявляется в существовании

двух типов ближнего порядка, обусловленного вкладами боковых и основных цепей.

Увеличение длины боковых ответвлений в каждом из гомологических рядов разветвленных полимеров сопровождается увеличением свободного объема [17] и падением температуры стеклования, как это следует из рис. 2 (левые ветви кривых). Наглядно видно существование минимума, соответствующего критической длине боковой цепи, при которой наблюдается кристаллизация разветвленных полимеров; правые ветви кривых соответствуют увеличению температуры плавления полимеров с ростом длины боковой цепи. Изменение фазового состояния при переходе от низших к высшим гомологам приводит к изменению характера рентгенограмм. Сведения, известные из литературы [5, 18, 19], давали основание считать возможной кристаллизацию некоторых разветвленных полимеров, содержащих 16—18 атомов углерода в боковой цепи, в ромбической решетке парафинового типа. Единственным критерием кристаллизации таких полимеров обычно служило наличие межплоскостного расстояния 4,2 Å, обнаруженного на их рентгенограммах и совпадающего с межплоскостным расстоянием для длинноцепочечных углеводородов и их производных. Отсутствие подробных структурных данных о строении и характере упаковки разветвленных полимеров заставляет, однако, критически отнестись к ранее полученным результатам, а изучение структуры подобных систем выявило совсем другой способ упаковки.

В табл. 1 представлены рассчитанные из рентгенограмм значения межплоскостных расстояний, индексы Миллера для соответствующих кристаллографических плоскостей исследованных полимеров, а также температуры и теплоты плавления последних [19—22]. Из данных таблицы следует, прежде всего, что все полимеры и сополимеры дают идентичные рентгенограммы под большими углами (рефлексы 6—8), независимо от длины боковой цепи и микротактичности. Значения межплоскостных расстояний для исследованных разветвленных полимеров отличаются от таких для полиэтилена, поли- α -олефинов [2], парафинов (эйкозан, триаконтан) и их производных, что исключает возможность их кристаллизации в ромбической решетке, как это предполагалось ранее [5, 17—23].

Изучение фоторентгенограмм исследованных полимеров выявило ряд особенностей их структуры. На всех рентгенограммах в области больших углов имеются три рефлекса: $d_6 = 4,15—4,19$; $d_7 = 2,40—2,43$ и $d_8 = 2,08—2,10$ Å. Резкий спад интенсивности с увеличением угла рассеяния и найденное отношение для межплоскостных расстояний d_6 и d_7 , равное $\sqrt{3}$, характерны для соединений, находящихся в газокристаллическом состоянии. 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 [24]. Упаковка таких цилиндров дает гексагональную решетку в плоскости, перпендикулярной оси цилиндров. Как известно, гексагональная упаковка характерна для соединений, содержащих молекулы (как правило, анизодиаметричной формы), способные к свободному или заторможенному вращению вокруг их длинных цепей. Так, например, большинство длинноцепочечных углеводородов и их производных, кристаллизующихся в обычных условиях в ромбической или триклинической форме, вблизи температуры плавления испытывают так называемый β — α -переход, приобретая гексагональную упаковку [13].

В исследованных полимерах роль молекул, способных к вращению, играют боковые метиленовые ответвления, повышенная подвижность которых обусловлена возможностью их вращения вокруг C—O-связи. При этом под вращением скорее следует понимать статистический разброс ориентаций метиленовых групп относительно осей боковых цепей, где роль основной цепи сводится к фиксации их положения. Следовательно, разли-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния, температуры ($T_{\text{пл}}$) и теплоты плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) гребнеобразных полимеров

Полимер	Конфигурация основной цепи	Межплоскостные расстояния, Å								$T_{\text{пл}}$, °C ($\pm 0,5^\circ$)	$\Delta H_{\text{пл}}$, ккал/г			
		номера дифракционных максимумов (рефлексов)												
		малые углы				большие углы *								
		1	2	3	4	5	6(100)	7(110)	8(200)					
точность вычисления, Å														
$+1 \quad +0,2 \quad +0,06 \quad \pm 0,05 \quad \pm 0,04 \quad \pm 0,04 \quad \pm 0,02 \quad \pm 0,02$														
П о л и а л к и л а к р и л а т ы														
ПА-10	—	—	—	—	—	—	4,18	—	—	—	—			
ПА-12	ат, изо	—	14,6	8,29	—	—	4,18	2,42	2,08	-2	+1			
ПА-16	ат	42	14,7	8,34	6,06	—	4,19	2,43	2,10	38,0	19,9			
	изо	42	14,6	8,34	6,05	—	4,19	2,43	2,09	36,5	18,8			
ПА-17	ат	44,5	14,9	8,84	6,30	—	4,17	2,41	2,08	46,0	24,3			
ПА-18	ат	47	15,8	9,50	6,60	5,40	4,15	2,40	2,10	49,0	24,6			
П р о с т ы е и с л о ж н ы е п о л и в и н и л о в ы е э ф и р ы														
Полицетилвивиниловый эфир	ат	42	14,3	8,24	—	—	4,19	2,43	—	40,0	25,5			
Поливинилстарат (ПВЭ-17)	ат	42	14,5	8,40	6,06	—	4,17	2,43	2,10	49,5	19,8			
П о л и а л к и л м е т а к р и л а т ы														
ПМА-16	ат	29	14,7	8,67	—	—	4,19	2,41	2,08	22,0	9,4			
ПМА-16	изо	27	13,5	9,16	—	—	4,19	—	—	26,0	11,4			
ПМА-18	ат	30	14,9	9,90	—	—	4,17	2,42	—	40,0	—			
С о п о л и м е р ы														
A-16-ИПА *** (67 : 33 мол. %)	ат	26,5	13,6	8,69	6,34	—	4,19	2,43	—	32	—			
A-16-ИПА (56 : 44 мол. %)	ат	26,5	13,9	8,70	—	—	4,19	2,43	—	26,5	9,2			
A-16-ИПА (42 : 58 мол. %)	ат	27	13,6	8,81	—	—	4,19	—	—	21,0	—			
A-16-ИПА (39 : 61 мол. %)	изо	28,5	14,5	—	—	—	4,19	—	—	18,0	—			
МА-16-МАК (76 : 24 мол. %)	ат	29,8	14,9	—	—	—	4,15	2,46	—	17,5	—			
МА-16-МАК (36 : 64 мол. %)	ат	29,8	14,0	—	—	—	4,20	3,3	—	17,0	—			
Полиэтилен высокой плотности	—	—	—	—	—	4,55	4,12	3,71	3,47	137,5	69,5			
Полиоктадециен Эйказан $C_{20}H_{44}$	изо	35,2	11,6	7,5	—	4,43	4,22	3,75	—	—	—			
Триаконтан $C_{30}H_{64}$	—	—	—	—	—	4,54	—	3,79	3,58	36,6	59,2			
						4,12	3,73	—	—	65,4	56,6			

* В скобках указаны индексы кристаллографических плоскостей. ** ат — атактический; изо — изотактический полимер. *** A-16 — гексадецилакрилат; ИПА — изопропилакрилат.

**** МА-16 — гексадецилметакрилат; МАК — метакриловая кислота.

чие способа крепления боковых ответвлений к основной цепи полимера для изотактических поли- α -олефинов [2] и ПА, ПМА и ПВЭ приводит к существенному различию в их кристаллической структуре — в первом случае кристаллизация осуществляется в ромбической ячейке, во всех других случаях — в гексагональной.

На рис. 3 показана схема строения разветвленных макромолекул и гексагональной упаковки боковых ответвлений, построенная на основании рентгенографического изучения ориентированных полимеров и исследо-

ваний, проведенных на молекулярных моделях. Основная цепь гребнеобразных макромолекул располагается вдоль оси текстуры, а боковые цепи расположены перпендикулярно оси основной цепи, образуя гексагональную решетку в плоскости, перпендикулярной их оси [20].

Расчет максимального порядка отражения $n_{\max} = \pi / 8k$ для гексагональной упаковки боковых ответвлений при условии их статистического вращения, исходя из коэффициента радиальной неоднородности метиленовой цепи (k) согласно

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

где r_n — радиус неоднородности боковой цепи, $2r_{cp}$ — средний диаметр боковой цепи; r_{\max} и r_{\min} — максимальный и минимальный радиусы боковых цепей соответственно, показал, что на рентгенограммах исследованных полимеров должно наблюдаться лишь два порядка дифракции в области больших углов [25]. Кроме того, при наличии гексагональной упаковки между отражениями (100) и (200) должен появиться рефлекс (110). Как видно из табл. 1, на рентгенограммах всех исследованных полимеров действительно присутствуют все три характерных рефлекса, свидетельствующих о газокристаллическом состоянии изученных соединений.

Своебразный тип кристаллизации ориентированных гребнеобразных полимеров наглядно проявляется при изучении поляризованных ИК-спектров [26] (рис. 4). Расчет величин дихроичного отношения для основных характеристических полос ориентированных ПА-18 и полиэтилена показал, что в отличие от полиэтилена, где метиленовые цепи расположены преимущественно вдоль оси ориентации, боковые метиленовые цепи разветвленных макромолекул имеют прямо противоположную плоскостную ориентацию, располагаясь в направлении, перпендикулярном оси растяжения, следствием чего и является обратное соотношение типа поляризации.

Таким образом, упорядоченность в аморфных полимерах с короткой длиной боковых ответвлений, наблюдаемая в виде появления слоевых структур, в высших гомологах соответствующих полимерных соединений реализуется путем кристаллизации за счет упаковки боковых ответвлений практически независимо от того, имеет ли полимер стереорегулярное (изотактическое) или нерегулярное (атактическое) строение. Взаимодействие метиленовых цепочек гребнеобразных макромолекул является определяющим в характере кристаллизации, однако степень совершенства упаковки макромолекул во многом определяется химической природой основной цепи, ее гибкостью, объемом и т. д.

Как следует из рис. 3, б, характерной особенностью гексагональной упаковки является наличие участков с пониженной электронной плотностью между боковыми цепями, показанных на рисунке в виде заштрихованных областей, которые в дальнейшем называются полостями. Длина полости приблизительно равна длине боковой цепи. Соседняя боковая цепь

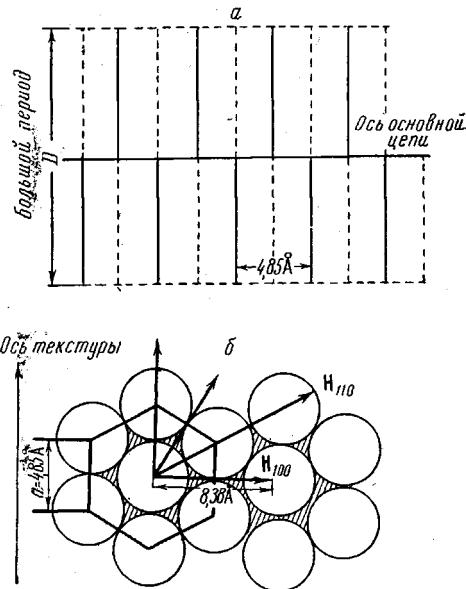


Рис. 3. Схемы строения гребнеобразной макромолекулы с боковыми цепями в виде цилиндров вращения (а) и гексагональной упаковки боковых ответвлений в плоскости, перпендикулярной их оси, и расположения векторов обратной решетки для гребнеобразных полимеров (б)

располагается по другую сторону основной цепи и должна быть соосна полости. 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

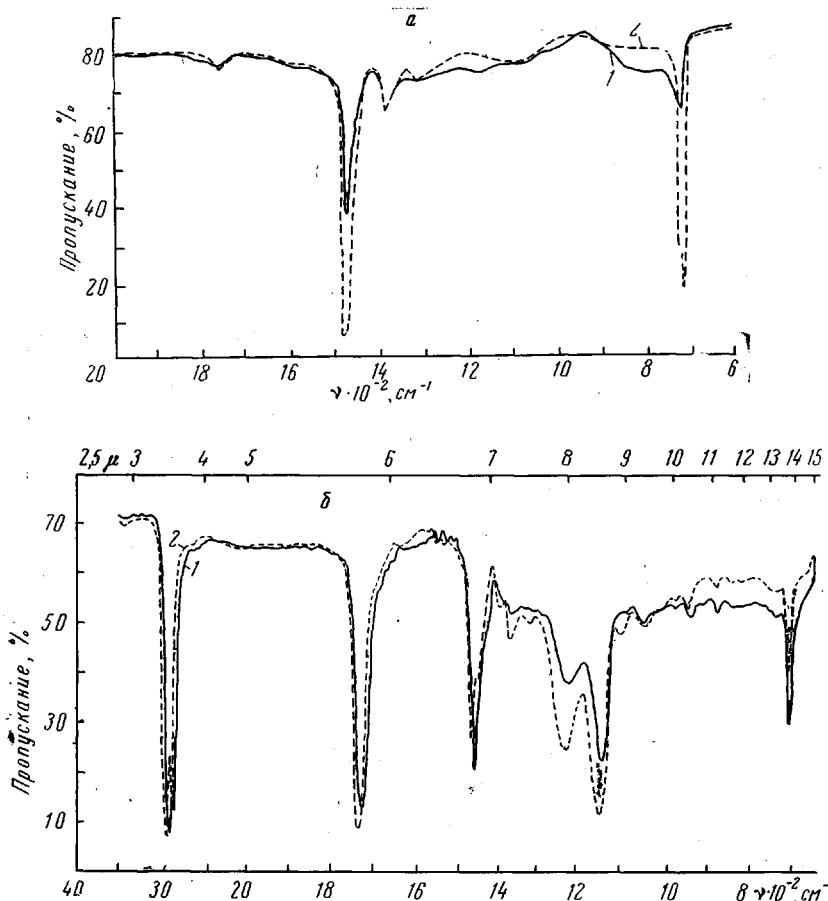


Рис. 4. Поляризационные ИК-спектры ориентированных пленок полиэтилена (а) и ПА-18 (б); электрический вектор параллелен (1) и перпендикулярен направлению вытяжки (2)

полостей и боковых цепей, т. е. периодическими флуктуациями электронной плотности вдоль направления, совпадающего с осью любой боковой цепи. При этом длина линейного элемента много больше, чем длина полости (или боковой цепи). Следствием этого является появление на рентгенограммах исследованных полимеров больших периодов, соответствующие рефлексы которых были обнаружены в области малых углов рассеяния (табл. 1). Все кристаллические полимеры и сополимеры характеризуются наличием большого периода (рефлекс 1), который обнаружен не только на экваторе текстур рентгенограмм полимеров, но и на фоторентгенограммах неориентированных образцов; причем величина периода резко отличается для ПА и ПМА.

На основании рентгенографических данных, полученных при изучении одноосно ориентированных образцов ПА, ПМА и ПВЭ и некоторых сополимеров, можно предложить схемы упаковок их макромолекул в кристалле, показанные на рис. 5 [22, 25]. Кристаллизация ПА и ПВЭ осуществляется по типу двухслойной упаковки боковых ответвлений, и величина

периода соответствует удвоенной длине боковых цепей плюс ширина основной цепи. 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 ПА. Упаковка

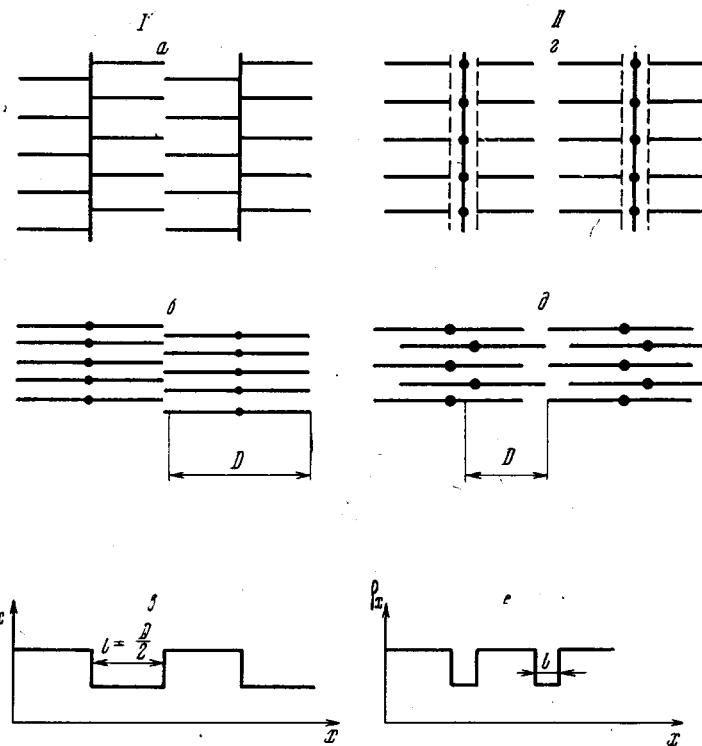


Рис. 5. Схемы упаковок гребнеобразных макромолекул ПА (I) и ПМА (II):

а, г — основные и боковые цепи расположены в плоскости рисунка; б, д — проекция вдоль осей основных цепей макромолекул; в, е — проекция плотности ρ структурного линейного элемента на экваториальную плоскость

слоевых структур осуществляется достаточно регулярно, с периодическим чередованием полостей и боковых цепей без значительных сдвигов слоев относительно друг друга (рис. 5, а, б). Расчет интенсивности малоуглового рассеяния (I), согласно модели рис. 5, в

$$I = \Delta\rho^2 \sin^2 \frac{\pi n}{2},$$

где $\Delta\rho = \rho_x^{\text{бок}} - \rho_x^{\text{oc}}$, ($\rho_x^{\text{бок}}, \rho_x^{\text{oc}}$ — плотности проекции боковой цепи и полости) (n — целое число), показал, что в этом случае на рентгенограммах должны присутствовать только нечетные порядки дифракции, и величина I отлична от нуля только при нечетных значениях n . При этом, поскольку гибкость основной цепи ПА почти одинакова для атактических и изотактических макромолекул [27, 28], характер их упаковки оказывается идентичным, что выражается в близких значениях $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ (табл. 1).

Иначе ведут себя при кристаллизации ПМА и сополимеры А-16 с ИПА, а также МА-16 с МАК (табл. 1). Наличие в ПМА метильных групп, обуславливающих значительное искажение конформации основной цепи и боковых ответвлений в участках их химической связи, приводит, с одной стороны, к нарушению соосности полостей и боковых цепей, и с другой — к более «крыхкой» упаковке концов боковых ответвлений соседних макро-

молекул. Вследствие этого в центре кристаллита образуются дефектные области, что, в свою очередь, вызывает нарушение когерентности рентгеновского рассеяния между его обеими частями, приводит к уменьшению величины большого периода. Плотная упаковка слоевых структур с включением основной цепи в кристаллит, как это показано на рис. 5, а, б для ПА, оказывается невозможной для ПМА, вследствие чего происходит сдвиг слоев в направлении осей боковых цепей и исключение основной цепи из кристаллитов при сохранении гексагональной, но уже однослойной упаковки боковых ответвлений. Проекция плотности линейного элемента на экваториальную плоскость в этом случае представлена на рис. 5, е, откуда получаем следующее выражение для интенсивности малоуглового рассеяния

$$I \simeq \Delta\rho^2 \sin^2 \frac{\pi l n}{D},$$

где l — величина дефектного участка, существенно меньшая длины боковой цепи; D — величина большого периода. Из полученного выражения видно, что в случае ПМА должны наблюдаться как четные, так и нечетные порядки дифракции под малыми углами, что совпадает с экспериментальными данными не только для ПМА, но и для сополимеров А-16 с ИПА, также имеющих однослойную упаковку боковых ответвлений. Следует отметить, что значительно большее различие в сегментальной подвижности изотактических и атактических ПМА по сравнению с таковыми для ПА [27, 28] находит свое отражение как в величине больших периодов, так и температур и теплот плавления (табл. 1). Наличие большого числа порядков дифракции как в случае ПА, ПВЭ, так и ПМА свидетельствует о достаточно высокой степени совершенства кристаллической структуры гребнеобразных полимеров, аналогично тому, как это имеет место для большинства биополимеров [29].

Однослойный или двухслойный характер упаковки боковых ответвлений существенно сказывается на термодинамических свойствах исследованных полимеров, как это видно из сравнения данных по определению $T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$ для ПА, ПВЭ и ПМА, а также сополимеров (табл. 1).

Теплоты плавления всех этих разветвленных полимеров имеют довольно низкие значения, лежащие 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 (триаконтан) или триклинической (эйкозан) решетке и имеющих ту же длину молекул, что и длина боковой цепи полимера. Поскольку повышение температуры увеличивает дефектность слоевых структур, оказывается возможным осуществлять обратимый переход от двухслойной упаковки боковых ответвлений к однослойной. Такой переход в полиакрилатах осуществляется при температурах на 2—4° ниже их температуры плавления и фиксируется диэлектрическим и рентгенографическим методом. Этот переход следует рассматривать как своеобразное кооперативное плавление дефектных областей ПА при сохранении кристаллической структуры боковых ответвлений.

В пределах газокристаллического состояния реализуется подвижность только боковых метиленовых ответвлений или их отдельных участков, в то время как основные цепи разветвленных полимеров оказываются кинетически жесткими. Это следует из результатов измерения времени спин-решеточной релаксации (t_1) в зависимости от T (рис. 6), где обнаруживается подвижность лишь концевых метильных групп боковых ответвлений (-110 — 120 °) и подвижность алкильных участков (~ -40 °) боковых ответвлений [30]. По сравнению с ПА-4, находящимся в аморфном состоянии, область $t_{1\min}$, соответствующая подвижности алкильных радикалов для кристаллизующихся полимеров, сдвинута в область более высоких тем-

ператур, что свидетельствует об увеличении взаимодействия между боковыми цепями с ростом их длины.

Сочетание этих двух факторов — взаимодействия между боковыми цепями и наличия достаточной подвижности участков макромолекул в пределах боковых ответвлений — позволяет осуществлять введение инородных

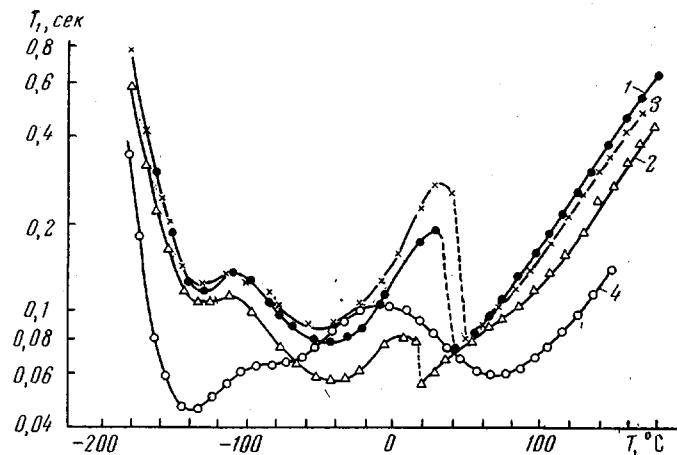


Рис. 6. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации: 1 — ПА-16; 2 — ПМА-16; 3 — ПВЭ-17; 4 — ПА-4

звеньев в гребнеобразные полимеры путем сополимеризации без нарушения кристаллической структуры. В табл. 1 представлены значения межплоскостных расстояний и $T_{\text{пл}}$ для атактических сополимеров А-16 с изопропилакрилатом и МА-16 с метакриловой кислотой. Как видно, при введении до 50—60 мол. % сомономера сополимеры сохраняют кристаллическую структуру гексагонального типа и величину большого периода, свидетельствующую о сохранении слоевой упаковки макромолекул. Таким образом, для сополимеров гребнеобразного строения кристаллизация боковыми цепями осуществляется легко и в широком интервале составов, т. е. введение «посторонних» звеньев вносит сравнительно небольшой дефект в упаковку гребнеобразных молекул. Наоборот, при введении даже малых количеств А-16 (4—6 мол. %) в полизопропилакрилат изотактического строения последний становится аморфным, что наглядно демонстрирует влияние длинных боковых групп на способность полимеров к кристаллизации и открывает перспективы для возможного регулирования этих процессов за счет введения длинноцепочечных мономеров в линейные полимеры путем сополимеризации.

Поскольку существование слоевых структур в аморфных полимерах гребнеобразного строения с длиной боковой цепи в 4—10 атомов углерода обусловлено наличием α -алифатических ответвлений, связанных основной цепью, следовало ожидать высокой степени упорядоченности и в расплавах полимеров, имеющих более длинные боковые цепи. Кристаллизующиеся разветвленные полимеры в расплаве характеризуются наличием слоевых структур при температурах, на 80—100° превышающих их температуры плавления, о чем свидетельствует наличие резкого малоуглового рефлекса на их рентгенограммах, соответствующего однослойной упаковке боковых ответвлений при наличии диффузного рассеяния в области 4,6—4,8 Å [31, 32]. Интересно отметить, что подобный характер рентгенограмм дает ряд разветвленных полимеров типа сложных эфиров полиметакрилилоксибензойной кислоты (ПМОБ) с α -алифатическими спиртами, содержащими 3, 9 и 16 атомов углерода, а также полигексилиден [33, 34]. Реализация гексагональной упаковки боковых ответвлений у этих поли-

меров оказывается невозможной ввиду больших стерических ограничений, обусловленных строением их макромолекул. Тем не менее при наличии «жидкостного» порядка в расположении метиленовых цепей все указанные полимеры образуют слоевые структуры с однослойной упаковкой ответвлений, и величина большого периода приблизительно равна теоретически рассчитанной длине бокового ответвления плюс ширина основной цепи (табл. 2).

Следовательно, увеличение длины боковых α -алифатических ответвлений в ряду разветвленных полимеров сопровождается изменением харак-

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные значения больших периодов для некоторых гребнеобразных полимеров

Полимер	Большой период, Å	
	эксперимент	расчет
Полигексилиден	11,5	12,6
Пропиловый эфир ПМОБ (ПМОБ-3)	23,0	19,3
Нониловый эфир ПМОБ (ПМОБ-9)	31,5	26,9
Цетиловый эфир ПМОБ (ПМОБ-16)	41,0	35,8

тера кристаллизации. При короткой длине разветвлений (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 боковых ответвлений. Увеличение длины боковой метиленовой цепи до 4—8 атомов углерода препятствует кристаллизации этих полимеров в силу нарушения принципа плотной упаковки макромолекул, хотя в аморфном состоянии возможно образование слоевых структур. Дальнейшее увеличение длины боковой цепи создает более благоприятные условия для кристаллизации благодаря увеличению энергии взаимодействия боковых цепей и такие полимеры, а также сополимеры кристаллизуются за счет упаковки боковых ответвлений, независимо от конфигурационного строения основной цепи.

Абсолютно идентичным оказывается и характер надмолекулярных структур, образуемый изотактическими и атактическими полимерами. Склонность к ассоциации проявляется в легкости образования фибриллярных структур, переходящих при отжиге в сферолитные образования [16, 34].

Степень совершенства упорядоченности боковых ответвлений, реализуемая в виде гексагональной или жидкостной упаковки, определяется стерическими трудностями, обусловленными жесткостью основной цепи и способом крепления боковых ответвлений. Основная цепь совместно с участком крепления фактически выполняет роль «связующего дефекта» такой упаковки, обуславливая появление периодичности в расположении слоевых структур.

В случае поли- α -олефинов основная цепь и способ крепления не вызывают образования значительных дефектов при кристаллизации боковых цепей, следствием чего является реализация ромбической ячейки. Образование гексагональной формы простых и сложных ПВЭ и ПА обусловлено «возмущающим» действием способа крепления боковых ответвлений, хотя тип упаковки еще остается двухслойным. Еще большее возмущение основной цепи и участков боковых ответвлений проявляется у полиметакрилатов, эфиров полиметакрилилоксифензойной кислоты и исследованных нами сополимеров; в этом случае возможна реализация только однослойной

упаковки боковых ответвлений гексагонального или «жидкостного» типа в зависимости от степени дефектности. В соответствии с предложенной схемой изменения степени дефектности кристаллитов меняются и температуры плавления в гомологических рядах исследованных полимеров (рис. 2).

Изучение особенностей высокоэластической деформации спицовых образцов полиалкилметакрилатов с боковыми *n*-алкильными группами длиной от 4 до 16 атомов углерода показало [35, 36], что в отличие от классических каучуков, которые обратимо растягиваются с практически нулевым изменением внутренней энергии и существенным уменьшением энтропии, эти системы характеризуются, наоборот, значительным изменением энергетической составляющей упругой силы и возрастанием энтропии при малых степенях растяжения λ . Появление численного значения константы c_2 в феноменологическом уравнении Муни — Ривлина, связывающего величину упругой силы со степенью растяжения согласно

$$\sigma = (c_1 + c_2\lambda^{-1})(\lambda - \lambda^{-2}),$$

по-видимому, связано с наличием в образце узлов физической сетки, образованной взаимодействием боковых цепей. Такая сетка разрушается при растяжении. Нелинейный характер зависимости равновесного модуля от температуры для полиалкилметакрилатов также свидетельствует о структурообразовании в таких системах выше температуры плавления. Таким образом, механические свойства гребнеобразных полимеров в эластическом состоянии также показывают необычно высокий уровень надмолекулярной организации.

Склонность разветвленных полимеров к упорядочению достаточно четко проявляется и при изучении их поведения в разбавленных растворах. Так, результаты по исследованию динамического двойного лучепреломления в потоке показывают, что увеличение длины боковой цепи в ряду разветвленных полимеров сопровождается увеличением их оптической анизотропии (табл. 3). Как для поли-*α*-олефинов [37], так и для ПМА [7] значения $a_{||} - a_{\perp}$ возрастают с увеличением длины боковых цепей, что, с одной стороны, соответствует возрастанию жесткости основной цепи, а с другой — появлению ориентационного порядка в боковых цепях, обусловленного взаимодействием алкильных радикалов. Следует отметить, что влияние микроструктуры на реооптическое поведение поли-*α*-олефинов в растворах практически исчезает для высших гомологов [37], что коррелирует с приведенными выше данными об отсутствии влияния микротактичности на кристаллизацию исследованных полимеров. Наиболее совершенные внутримолекулярные структуры образуются в растворах эфиров ПМОБ, содержащих боковые группы, способные к образованию жидкких кристаллов. Отрицательная сегментная анизотропия молекул ПМОБ-16 более чем на порядок превосходит анизотропию ПМА-16 и уже сравнима с анизотропией кристаллоидных молекул [7, 38]. Аномальное поведение в растворе некоторых гребнеобразных полимеров, обнаруженное недавно для высших поли-*α*-олефинов [9] и ПМА-18 [39], авторы связывают с возможным образованием специфической полимерной сетки, за счет межмолекулярного взаимодействия боковых ответвлений даже в разбавленных системах полимер — растворитель.

Таблица 3
Число мономерных звеньев v в сегменте, сегментная анизотропия ($a_{||} - a_{\perp}$) и анизотропия мономерного звена ($a_{||} - a_{\perp}$) некоторых эфиров полиметакриловой кислоты [7]

Эфиры полиметакриловой кислоты	v	$(a_{ } - a_{\perp}) \cdot 10^{26}, \text{см}^3$	$(a_{ } - a_{\perp}) \cdot 10^8, \text{см}^3$
ПМА-1	7,0	+2	+0,2
ПМА-4	6,7	-14	-2,1
ПМА-6	8,6	-40	-4,6
ПМА-8	7,9	-47	-5,9
ПМА-16	19,0	-170	-8,9
ПМОБ-16	25,0	-2500	-100,0

Способность полимеров гребнеобразного строения к упорядочению проявляется не только по отношению к собственным молекулам, но и по отношению к молекулам низкомолекулярных соединений, где длинные углеводородные радикалы выступают в роли структурирующих агентов среды. Особенно ярко эта роль проявляется в том случае, когда в качестве растворителей используются вещества, сходные по своей химической природе с боковыми ответвлениями полимера. Так, растворы некоторых разветвленных полиалкилакрилатов и в частности ПА-16 в *n*-алифатических

углеводородах ($C_{10}H_{22}$ — $C_{16}H_{34}$) и спиртах ($C_7H_{15}OH$ — $C_{12}H_{25}OH$) способны к образованию гелей, устойчивых в достаточно широком температурном интервале при крайне низких (с точки зрения процессов гелеобразования) концентрациях полимера (0,30—0,35 вес. %) [40]. Температура плавления ($T_{пл}$) гелей в спиртах практически не зависит от длины молекул растворителя, составляя 28° для спиртов от гептилового до додецилового, тогда как в углеводородах наблюдается резкая зависимость $T_{пл}$ гелей от числа углеродных атомов в молекулах растворителей (13° для декана, 18°

для додекана и 26° для цетана). Кристаллизация растворителя не разрушает структуру геля и область устойчивости последнего определяется интервалом $T_{пл}$ растворителя — $T_{пл}$ геля. Характерной особенностью термограмм исследованных гелей является наличие двух эндотермических пиков плавления, связанных с плавлением растворителя и геля; последнее сопровождается значительно меньшим тепловым эффектом. Гели ПА-16 в *n*-алифатических спиртах характеризуются высокой степенью упорядоченности в виде слоевых структур, фиксируемых рентгенографическим методом по появлению резкого дифракционного максимума d_1 , в области малых углов рассеяния, величина которого линейно растет с увеличением длины молекулы растворителя (рис. 17). Одновременно наблюдается уменьшение интенсивности и увеличение диффузности указанного рефлекса, что свидетельствует о большей дефектности структуры гелей в высших гомологах спиртов.

Рентгенографическое исследование гелей в углеводородах показало полное отсутствие d_1 , что дает основание считать структуру гелей в углеводородах предельной и для высших гомологов спиртов. В обоих случаях на рентгенограммах независимо от числа углеродных атомов в молекулах растворителя имеется дифракционный максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию $d_2 = 4,5$ — $4,6 \text{ \AA}$, обусловленному ван-дер-ваальсовым взаимодействием углеродных атомов расположенных рядом метиленовых цепочек. Плавление спиртового геля сопровождается исчезновением рефлекса d_1 при сохранении рефлекса d_2 . Существенную роль в появлении и стабилизации упорядоченной структуры гелей в *n*-алифатических спиртах следует приписать образованию водородных связей между молекулами растворителя и полимера, что подтверждается эффектом введения добавок (таких, как, например, диметилформамид), вызывающих разрушение структуры геля.

Изучение температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) и диэлектрической проницаемости ϵ' (рис. 8), проведенное для гелей ПА-16 в цетане, показало, что в интервале температур 20—30° наблюдается фазовый переход гель — раствор*. Изменение величин $\operatorname{tg} \delta$ и

* Получено Л. Л. Бурштейн и Т. И. Борисовой в ИВС АН СССР на образцах, предоставленных авторами.

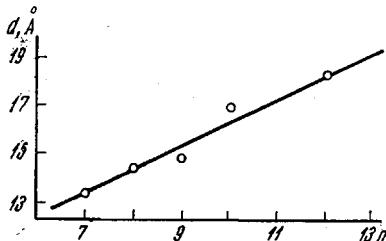


Рис. 7. Зависимость межплоскостного расстояния d_1 (Å) в гелях ПА-16 от длины молекулы алифатического спирта

ϵ' в области их максимальных значений при разных частотах характерно для релаксационного процесса диэлектрической поляризации и свидетельствует о высокой подвижности структурных единиц геля.

Упорядоченное состояние гелей, небольшая величина теплового эффекта перехода гель — раствор, достаточно высокая подвижность структурных единиц геля дают основание высказать предположение о жидкокристаллическом (мезоморфном) состоянии системы гребнеобразный полимер — растворитель типа лиотропных жидких кристаллов, образующихся при растворении ряда биополимеров (например, поли- γ -бензил-L-глютамата)

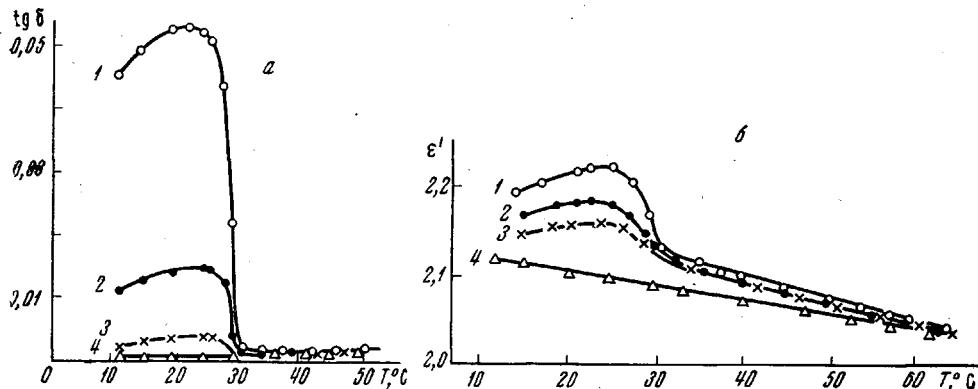


Рис. 8. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ (а) и ϵ' (б) для геля ПА-16 в пентане (1—3) и чистого цетана (4) (при нагреве) на частоте: 800 (1); 5000 (2) и 10 000 гц (3)

и низкомолекулярных веществ в соответствующих растворителях [41]. Гели в спиртах, характеризующиеся слоевой структурой, могут рассматриваться как смектические жидкокристаллические системы, а отсутствие слоевой упаковки для гелей в углеводородах дает возможность отнести эти структуры к мезоморфному нематическому типу. Жидкокристаллическая структура гелей гребнеобразных полимеров позволяет ожидать появления у них ряда специфических свойств, обусловливающих широкое использование низкомолекулярных жидкых кристаллов [41].

Высокая склонность макромолекул гребнеобразных полимеров к ассоциации как на внутримолекулярном, так и на межмолекулярном уровнях показывает, что эти соединения могут использоваться в качестве активных структурирующих агентов. Специфическое строение разветвленных макромолекул, сочетающих подвижность боковых цепей с порядком в их расположении, дает основание рассматривать этот класс соединений как самоорганизующие системы, обладающие высоким структурирующим действием как по отношению к собственным макромолекулам, так и по отношению к молекулам низкомолекулярных соединений.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. K. R. Dunnam, J. Vandenberghe, J. Faber, L. Contois, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 751, 1953.
2. A. Turner-Jones, *Makromolek. Chem.*, **71**, 1, 1964; *Polymer*, **6**, 249, 1965; **7**, 23, 1966.
3. D. Lutz, L. Witnauer, *J. Polymer Sci.*, **B2**, 31, 1964.
4. G. N. Tewari, P. C. Chatterjee, J. S. Aggarwal, *Makromolek. Chem.*, **126**, 173, 1969.
5. T. Nakahara, K. Motomura, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 495, 1967.
6. H. Ailhaud, Y. Gallot, A. Skoulios, *Compt. Rend.*, **267**, 139, 1968.
7. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A11**, 132, 1969.
8. И. И. Константинов, Диссертация, 1970.
9. P. J. Tait, P. Livesey, *Polymer*, **11**, 359, 1970.
10. A. G. Pittman, B. Ludwig, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-4, 3053, 1969.

11. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед. (в печати).
12. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, XVII конференция по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969, Программа и тезисы, стр. 77.
13. Т. Малкин, in Progress in the Chemistry of Fats and Lipids, v. 1, 1952, London.
14. А. Уббелоде, Плавление и кристаллическая структура, изд-во «Мир», 1969.
15. В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Труды третьей Европейской конференции по электронной микроскопии, Прага, т. А, 1964, стр. 415.
16. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Электронная микроскопия твердых тел и биологических объектов, изд-во «Наука», 1969, стр. 150.
17. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, изд-во «Мир», 1963.
18. Н. Kaufman, A. Sasher, T. Alfrey, J. Fankuchen, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3147, 1948.
19. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C23, 37, 1968.
20. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
21. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 140, 1970.
22. Б. С. Петрухин, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A12, 687, 1970.
23. W. Port, E. Jordan, J. Hansen, D. Swern, J. Polymer Sci., 9, 493, 1952.
24. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
25. Ю. А. Зубов, Б. С. Петрухин, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., B12, 290, 1970.
26. Т. Х. Поялак, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед. (в печати).
27. J. A. Shetter, J. Polymer Sci., B1, 209, 1963.
28. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 4, 1479, 1962.
29. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
30. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. А. Шевелев, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед. (в печати).
31. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Труды Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Торонто, 1968, т. А6, 27.
32. Б. С. Петрухин, Диссертация, 1969.
33. Б. С. Петрухин, В. П. Шибаев, М. Реньо, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед. (в печати).
34. Б. С. Петрухин, В. П. Шибаев, В. А. Каргин, VIII Всесоюзная конференция по электронной микроскопии, Тезисы докладов секция III, Киев, 1969, стр. 47.
35. В. А. Каргин, В. П. Шибаев, Д. Х. Халиков, Н. А. Платэ, А. Ф. Леменовская, Докл. АН СССР, 190, 376, 1970.
36. Н. А. Платэ, Д. Х. Халиков, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед. (в печати).
37. W. Philippoff, E. G. Tornqvist, J. Polymer Sci., C23, 881, 1968.
38. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A13, 506, 1971.
39. E. A. Bergman, J. D. Rubin, J. Polymer Sci., B6, 789, 1968.
40. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед. (в печати).
41. G. W. Gray, Molecular structure and properties of Liquid Crystals, Acad. Press. London, 1962.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMB-LIKE POLYMERS CONTAINING LONG SIDE CHAINS

N. A. Plate, V. P. Shibaev

Summary

This article is a review of work on the structure and physical and chemical properties of acrylate and metacrylate polymers as well as polyesters containing long aliphatic side chains (up to 18 carbon atoms) in each monomeric unit. Peculiarities of the gaseous crystalline state typical for these polymers were studied as well as questions concerning the crystallinity of polymers containing long side chains and the influence of long side chains and the microstructure of the main chain on packing and phase transformations. Peculiarities of the layer packing of this type of polymers in the amorphous and crystalline state which are the cause of their unusual thermoelastic behaviour during uniaxial stretching and the properties of solutions of these polymers were studied. These solutions show a high degree of structure constitution.