

3. На основании данных по полимеризации диенов и стирола на $TiCl_3$ можно заключить, что активные центры в таких системах представляют собой алкилированные соединения титана, не стабилизированные комплексами с металлаликами.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
2 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ходжемиров, Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б11, 871, 1969.
2. В. Г. Гопиенко, Ж. прикл. химии, 33, 2600, 1960.
3. В. А. Ходжемиров, Э. В. Кристальный, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А9, 538, 1967.
4. Е. В. Заболотская, В. А. Ходжемиров, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 81, 1964.

УДК 541.64:53

О СООТНОШЕНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ГАЗОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

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

Изучение надмолекулярной структуры полимеров, имеющих гребнеобразное строение, таких как полиалкилакрилаты и сложные поливинилалкиловые эфиры с гексагональной упаковкой молекул в кристаллической решетке, показало [1], что они способны к образованию сложных морфологических форм, характерных для линейных полимеров регулярного строения. Однако в литературе полностью отсутствуют данные о взаимосвязи между характером надмолекулярных структур и химическим строением таких полимеров (например о влиянии гибкости макромолекул на способность к образованию различных надмолекулярных форм) и об условиях образования высокоорганизованных структур.

Задача данной работы — установить, как различия в молекулярном строении полимеров и сополимеров с длинными боковыми ответвлениями (химическая природа и гибкость основной цепи, способ упаковки боковых ответвлений) проявляются на надмолекулярном уровне.

Экспериментальная часть

Для изучения использовали электронно-микроскопический и рентгенографический методы исследования.

В качестве объектов исследования были взяты полиоктадецилметакрилат (ПМА-18*) и простой полицетиленовый эфир (ПВЭ-16) атактического строения, кристаллизующиеся в гексагональной ячейке и имеющие одинаковую температуру плавления (40°); сополимеры гексадецилметакрилата (МА-16) и метакриловой кислоты (МАК), содержащие 11 и 27 мол.% МАК, полигексилиден, сложные эфиры полиметакрилилоксибензойной кислоты (ПМОБ) с α -алифатическими спиртами, содержащими 3, 9 и 16 атомов углерода **.

* Цифра указывает число атомов углерода в алкильной группе полимера или мономера.

** Образец ПВЭ-16 был получен в лаборатории проф. Д. Харди (Институт пластмассовой промышленности, г. Будапешт), образец полигексилидена был любезно предоставлен нам С. С. Скороходовым и М. Г. Краковяком, а образцы эфиров ПМОБ И. И. Константиновым, за что авторы приносят им глубокую благодарность.

ПМА-18 получали радикальной полимеризацией мономера по методике, описанной в работе [2]. Сополимеры МА-16 с МАК получали частичным гидролизом полигексадецилметакрилата (ПМА-16) иодистоводородной кислотой [3]; полученные сополимеры отделяли от раствора НI, отмывали от ПМА-16 хлороформом, после чего многократно пересаждали ацетоном из раствора сополимеров в тетрагидрофуране.

Рентгенографические исследования проводили на приборе УРС-55а с плоской кассетой, расстояние образец — пленка, определенное по эталону (NaCl), составляло 46 мм ; для получения рентгенограмм использовали Cu K_{α} -излучение (фильтрованное через никелевую пластинку).

Электронно-микроскопические исследования проводили на приборе JEM-7Y при прямом электронно-оптическом увеличении 7 000—50 000. Объектами служили полимеры, нанесенные из их растворов (с концентрацией 0,1 и 0,001%) в гексане, хлороформе и тетрагидрофуране на коллоксилиновую подложку прямым методом или на слюду методом «теплового прикрепления» [4]. Перед исследованием образцы отшлифовывали окисьювольфрама (угол оттенения 15°), образцы на слюде напыляли углем (угол 90°), после чего угольную подложку с образцом переносили на медные сетки в бидистиллате.

Обсуждение результатов

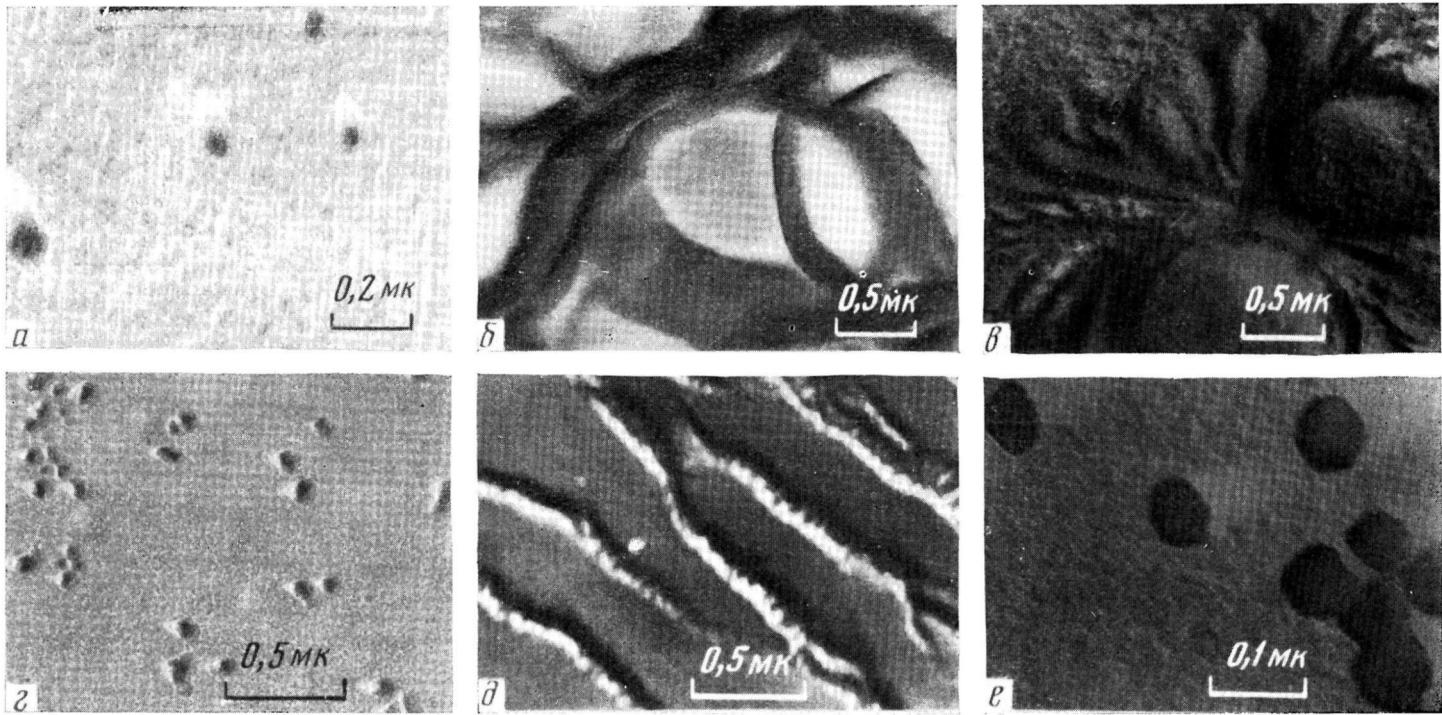
Рентгенографическое исследование ПМА-18 показало, что его кристаллизация осуществляется аналогично ПМА-16 [2] в гексагональной ячейке с образованием однослоевой упаковки боковых ответвлений (основная цепь не участвует в кристаллизации), в то время как ПВЭ-16 кристаллизуется аналогично полигексадецилакрилату с включением основной цепи в кристаллическую решетку и формированием двухслойной упаковки боковых ответвлений. В табл. 1 представлены значения межплоскостных расстояний, рассчитанные из рентгенограмм ПМА-18 и ПВЭ-16.

Таблица 1
Межплоскостные расстояния изученных полимеров

Полимер	$d, \text{\AA}$				
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5
ПМА-18	30 ± 1	$14,9 \pm 0,2$	$9,90 \pm 0,06$	$4,17 \pm 0,04$	—
ПВЭ-16	42 ± 1	$14,3 \pm 0,2$	$8,24 \pm 0,06$	$4,19 \pm 0,04$	$2,43 \pm 0,02$

Для изучения процессов структурообразования и характера надмолекулярной организации полимеров было проведено их электронно-микроскопическое исследование с использованием растворов различной концентрации. В случае образцов, полученных из очень разбавленных растворов (0,001%) при комнатной температуре, как для ПМА-18, так и для ПВЭ-16, наблюдали образование только глобулярных структур (рисунок, а). Увеличение концентрации растворов этих полимеров до 0,1 вес. % с отжигом полученных образцов при температуре 35° в течение 40—200 час. приводит к реализации фибрillлярной (рисунок, б) или сферолитной (рисунок, в) структуры. Однако следует отметить, что скорость образования и степень совершенства фибрillлярных структур и сферолитов для ПВЭ-16 значительно выше, чем для ПМА-18 (для ПВЭ-16 сферолиты образуются сразу после приготовления образцов, а ПМА-18 образует сферолиты только после длительного отжига), что, по нашему мнению, связано с реализацией у ПВЭ-16 двухслойной упаковки боковых ответвлений и включением в кристаллит основной цепи полимера.

Для установления степени упорядоченности и характера упаковки разветвленных макромолекул в наблюдаемых надмолекулярных структурах было проведено сравнительное рентгенографическое исследование ПМА-18 в глобулярной и фибрillлярной формах. ПМА-18 в глобулярной форме получали испарением растворителя из 0,1 %-ного раствора полимера в гек-



Электронно-микроскопические фотографии образцов полимеров ПВД-16 из 0,001%-ного раствора в гексане (а), 0,1%-ного в хлороформе (б) и в гексане после отжига 40 час. при 35° (с); ПМА-18 из 0,1%-ного раствора в гексане (образец нанесен методом теплового прикрепления) (г); в гексане после отжига 200 час. при 35° (д); сополимер МА-16 с МАК (11 мол.%) из 0,1%-ного раствора в хлороформе (е)

сане на слюде (рисунок, *г*), а фибрillярную — отжигом образца ПМА-18, полученного испарением растворителя из 0,1%-ного раствора в гексане на коллоксилиновой подложке (рисунок, *д*). На рентгенограммах глобуллярного ПМА-18 наблюдается лишь один сравнительно слабый по интенсивности рефлекс, соответствующий $d = 4,17 \text{ \AA}$, и полностью отсутствуют рефлексы в области малых углов, соответствующие большому периоду и его порядкам отражения. Следовательно, для глобуллярной формы ПМА-18 образование слоевых структур по типу смектической формы жидких кристаллов оказывается невозможным. При переходе к фибрillярной форме (рисунок, *д*) на рентгенограммах таких образцов появляется малоугловой рефлекс, соответствующий большому периоду $d_1 = 30 \text{ \AA}$ и соответствующие ему порядки отражения $d_2 = 14,9 \text{ \AA}$ и $d_3 = 9,90 \text{ \AA}$; кроме того, имеются четкие кристаллические рефлексы, соответствующие гексагональной упаковке боковых ответвлений.

Для полимеров и сополимеров гребнеобразного строения, которые не образуют гексагональной упаковки боковых ответвлений, фибрillярные и сферолитные структуры обнаружены не были. Так, сополимеры МА-16 с МАК, содержащие 11 мол. % и более МАК образуют только глобуллярные структуры (рисунок, *е*), на рентгенограммах таких сополимеров кристаллический рефлекс в области $4,19 \text{ \AA}$ заменяется диффузным рассеянием со средним значением $d = 4,7\text{--}4,8 \text{ \AA}$, характерным для ПМА-16 в аморфном состоянии. Однако малоугловой рефлекс, соответствующий слоевой упаковке молекул ПМА-16 (около 29 \AA), сохраняется. Аналогичную сополимерам глобуллярную структуру имеют и другие разветвленные полимеры, не образующие гексагональной упаковки боковых ответвлений, но дающие четко выраженные слоевые структуры: полигексилиден и сложные эфиры полиметакрилилоксибензойной кислоты с *n*-алифатическими спиртами, содержащими 3, 9 и 16 атомов углерода. Все они образуют слоевые структуры с однослойной упаковкой боковых цепей, при этом величина большого периода (табл. 2) равна, примерно, теоретически рассчитанной длине бокового ответвления плюс ширина основной цепи.

Выводы

1. На примере полимеров с гребнеобразным строением цепи установлено, что в пределах газокристаллического состояния возможно существование различных надмолекулярных форм: глобул, фибрill, сферолитов, при этом даже в глобуллярной форме возможно упорядочение на молекулярном уровне, т. е. образование гексагональной упаковки боковых цепей.

2. Наличие однослойной или двухслойной упаковки боковых ответвлений, связанной с различием в гибкости и объеме основной цепи полимера, обусловливает различную скорость образования однотипных надмолекулярных структур.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
2. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., A12, 140, 1970.
3. K. Matsuzaki, A. Ishida, Z. Ogawa, K. Sano, J. Chem. Soc. Japan, 68, 855, 1965.
4. С. Б. Степанов, Биофизика, 6, 725, 1962.

Таблица 2
Величины большого периода для различных полимеров

Полимер	Большой период	
	эксперимент, $\pm 1 \text{ \AA}$	расчет, \AA
Полигексилиден	11,5	12,6
Эфир ПМОБ:		
пропиловый	23,0	19,3
нониловый	31,5	26,9
цетиловый	41,0	35,8