

Фибриллы, оси которых проектируются в точке D и E , наклонены к лучу на угол $(90 \pm \mu)^\circ$. Следовательно, в силу одномерного характера дифракции, максимум рассеяния от этих фибрилл будет находиться под углом $\varphi = \varphi_0 - \cos \mu$ (в точке D' на рентгенограмме). Все остальные фибриллы занимают промежуточные положения и дают дифракцию внутри серповидной фигуры, заштрихованной на схеме. Таким образом, для характеристики ориентации фибрилл необходимо определить распределение интенсивности по дуге окружности $A'C'C'B'$, т. е. вблизи внутреннего края серповидной фигуры рассеяния. Приведенные рассуждения не учитывают конечности поперечных размеров фибрилл и их внутренней нерегулярности; рефлекс от одной фибриллы принимается точечным. Учет указанных факторов приведет к некоторому перераспределению интенсивности, однако характер фигуры рассеяния, по-видимому, останется серповидным. Особенно четко серповидный характер картины рассеяния наблюдается для текстур из единичных кристаллов [2], так как в этом случае и поперечные размеры кристаллов достаточно велики, и нерегулярность в их расположении значительно слабее, чем в случае кристаллитов в блочных образцах. Разориентация фибриллярных систем означает, что часть фибрилл наклонена к пучку излучения; наклоны ведут к снижению интенсивности рассеяния от этой части фибрилл [3]. В этой связи становится понятным увеличение интегральной интенсивности рефлекса от системы фибрилл при улучшении их ориентации [4].

Выводы

Проведено качественное рассмотрение влияния разориентации фибрилл на вид малоугловых рентгенограмм.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Samuel, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1101, 1968.
2. В. О. Стеттон, Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, гл. VI, изд-во «Мир», 1966.
3. O. E. A. Bolduan, R. S. Beag, J. Polymer Sci., 6, 271, 1954; М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слудкер, Высокомолек. соед., А12, 1787, 1970.
4. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. А. Хусаинов, И. Т. Монева, С. Я. Межирова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А13, 2218, 1971.

УДК 541.64:535.012

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ СТЕРЕОКОМПЛЕКСОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

М. М. Кусаков, Л. И. Мекеницкая

В работах [1, 2] было показано, что стереокомплексы полиметилметакрилата (ПММА), образующиеся в некоторых растворителях при смешении растворов ПММА с различной микроструктурой (синдио- и изотактической), обладают большим молекулярным весом, величина которого зависит от относительного содержания в комплексах синдио- и изокомпонентов.

В этой статье приводятся результаты исследования оптической анизотропии стереокомплексов, характеризующей упорядоченность их структуры, при различном соотношении в комплексах исходных стереоизомеров.

Оптическую анизотропию определяли по результатам измерения двойного лучепреломления в потоке на приборе, описанном в [3], и динамической вязкости растворов. С целью характеристики собственной анизотропии комплексов и исключения эффекта формы [4] растворителем был выбран толуол, коэффициент преломления которого близок к коэффициенту преломления полимера.

В качестве изотактического стереоизомера были использованы два образца высокомолекулярного ПММА [5]: первый — со средневесовым молекулярным весом $M_w = 2,7 \cdot 10^6$ и степенью стереорегулярности 70% и второй — $M_w = 5,5 \cdot 10^6$ и степенью стереорегулярности 96%. Синдиотактическим стереоизомером служил низкомолекулярный образец [5] с $M_w = 0,04 \cdot 10^6$ и степенью стереорегулярности 80%.

Комплексы ПММА получали смешением разбавленных растворов изо- и синдиотактического ПММА одинаковой концентрации* ($c = 0,15 \text{ г/дл}$) при различном соотношении компонентов.

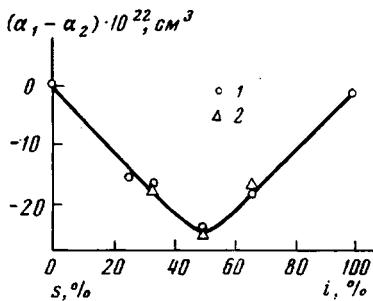


Рис. 1

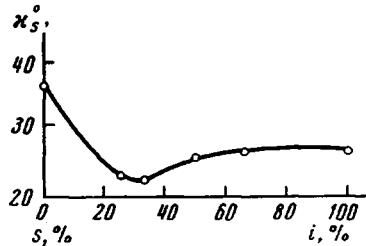


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость сегментной анизотропии ($\alpha_1 - \alpha_2$) стереокомплексов, полученных смешением растворов синдио- и изотактического ПММА, от состава (изо- и синдиотактический ПММА) для образца изотактического ПММА, содержащего 96 (1) и 70% стереоизомера (2)

Рис. 2. Зависимость предельного угла ориентации χ_s стереокомплексов от состава

На рис. 1 приведена зависимость сегментной анизотропии стереокомплексов от состава. Полученные значения анизотропии, очень большие по абсолютной величине и отрицательные по знаку, свидетельствуют о том, что стереокомплексы представляют собой жесткие упорядоченные структуры и что степень их упорядоченности зависит от относительного содержания синдио- и изотактической форм ПММА. Максимум абсолютной величины анизотропии, наблюдаемый для комплекса с соотношением синдио- и изокомпонентов, равным 1 : 1, указывает на максимальную упорядоченность структуры комплекса такого состава. Максимальному же молекулярному весу комплексов, как ранее было показано [1, 5], соответствует соотношение компонентов, равное 2 : 1. Тому же соотношению соответствует измеряемый при исследовании двойного лучепреломления растворов комплексов минимальный предельный угол ориентации (рис. 2), так как в потоке более тяжелые частицы оказываются более ориентированными, чем легкие. Это сопоставление приводит к выводу о том, что самые тяжелые частицы комплекса не являются наиболее упорядоченными. Из рис. 1 видно также, что анизотропия комплексов, полученных на основе изотактического ПММА, содержащего 70% стереоизомера, практически такая же, как и на основе почти полностью изотактического стереоизомера.

Исследование влияния температуры на оптическую анизотропию комплексов различного состава показало (рис. 3, a), что устойчивость структуры комплексов зависит как от температуры, так и от состава. При нагревании до 50° структура комплексов мало меняется при всех соотношениях синдио- и изокомпонентов, хотя намечается тенденция к разрушению комплексов с относительно малым содержанием синдиокомпонента.

* Как было установлено в [5], для разбавленных растворов комплексов смешения приведенная анизотропия не зависит от начальной концентрации, при которой производится смешение.

В интервале температур 50–70° наблюдается явно выраженное нарушение структуры для комплексов с большим содержанием синдиотактических цепей. Только те комплексы, в которых на одну изотактическую макромолекулу приходится 2 или более синдиотактических макромолекул, практически устойчивы при 70 и даже при 80° (комплекс с соотношением синдио : изо = 2 : 1 нагревался до 80°). Полученные данные косвенно подтверждают предложенную Ликвори [2] структурную модель стереокомплексов, согласно которой синдиотактические макромолекулы как бы армируют ряд изотактических цепей, находящихся в конформации спирали.

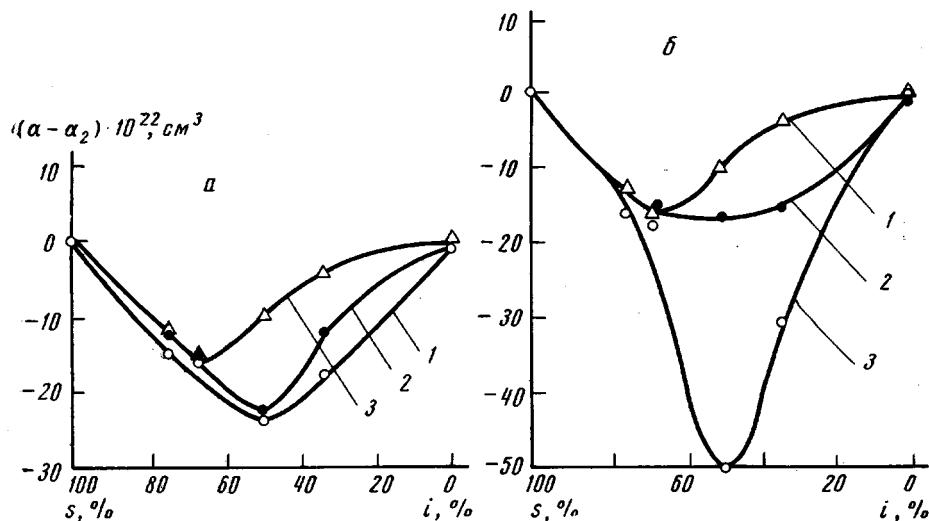


Рис. 3. Влияние температуры на анизотропию комплексов при нагревании (а): 1 – 30; 2 – 50 и 3 – 70° и охлаждении (б): 1 – 70; 2 – 50 и 3 – 30°

При постепенном охлаждении растворов до исходной температуры (рис. 3, б) оказалось, что те комплексы, структура которых устойчива при нагревании даже до 70–80°, мало меняют свою структуру и при последующем охлаждении до исходной температуры 30°. Для комплексов же, анизотропия которых при 70° уменьшилась, охлаждение до исходной температуры приводит к значительному возрастанию абсолютной величины анизотропии, достигающей максимума также для соотношения синдио : изо = 1 : 1. Такое изменение анизотропии указывает на дальнейшее упорядочение структуры комплексов и вызвано, по-видимому, конформационными превращениями, происходящими при нагревании в цепях высокомолекулярного изотактического стереоизомера, который входит в состав комплекса.

Выводы

- Стереокомpleксы полиметилметакрилата (ПММА) образуют в разбавленных растворах организованные структуры, степень упорядоченности которых зависит от относительного содержания синдио- и изокомпонентов. Максимальной упорядоченностью структуры обладает комплекс с соотношением компонентов синдио : изо = 1 : 1.

- Устойчивость структуры комплексов зависит от температуры и от состава.

- Обнаружено необратимое изменение оптической анизотропии комплексов, происходящее с повышением температуры и характеризующее дальнейший рост упорядоченности структуры.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчева
АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Liquori, G. Anzuino, V. M. Coiro, M. D'Alagni, P. De Santis, M. Savino, *Nature*, 206, 358, 1965.
2. A. M. Liquori, M. De Santis Savino, M. D'Alagni, *J. Polymer Sci.*, B4, 943, 1966.
3. М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Л. И. Мекеницкая, *Приборы и техника эксперимента*, 5, 221, 1967.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворах*, изд-во «Наука», 1964.
5. А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Л. И. Мекеницкая, О. В. Орлова, А. А. Пасынская, Э. А. Разумовская, Л. М. Шульпина, Высокомолек. соед., A12, 2103, 1970.

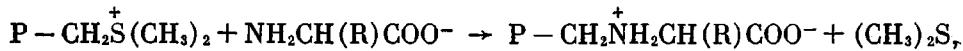
УДК 541.64:547(466+583.5)

СИНТЕЗ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ИОНИТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ α -АМИНОКИСЛОТ С ПОЛИ-*n*-ВИНИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛСУЛЬФОНИЙХЛОРИДОМ

С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямков

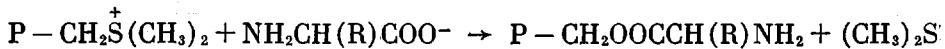
Одним из наиболее распространенных способов получения хелатообразующих смол является взаимодействие хлорметилированного сшитого полимера стирола с аминокислотами или их производными [1–3]. Наилучшим растворителем для аминокислот является вода. Однако в воде эту реакцию не удается провести достаточно эффективно, так как хлорметилированный сополимер стирола в воде не набухает. Более перспективным представляется использование сульфониевых смол для получения хелатообразующих сорбентов с аминокислотными группировками. Присутствие сильноосновных сульфониевых групп обеспечивает высокую набухаемость исходного полимера в воде. Известно также, что сульфониевые соединения могут служить алкилирующими агентами. Несколько примеров применения полимерных сульфониевых смол для алкилирования ряда химических соединений описано в [4–6]. Однако систематическое изучение реакций полимерных сульфониевых соединений отсутствует. В данной работе изучены реакции α -аминокислот с поли-*n*-винилбензилдиметилсульфонийхлоридом.

Считали [7], что эта реакция с Na-солью аминокислот протекает следующим образом:



где *P* — полистирольный каркас ионита.

Однако изучение ИК-спектров полученных этим способом хелатообразующих смол показало, что значительная часть молекул аминокислоты при повышенной температуре реагирует с сульфониевой смолой не амино-группой, а ионизированной карбоксильной группой. На рисунке приведены ИК-спектры ряда продуктов реакции. Видно, что в спектрах 1–3, наряду с ником, соответствующим колебаниям ионизованного карбоксила (1640 – 1650 cm^{-1}), присутствует интенсивная полоса поглощения сложноэфирной группы (1730 – 1750 cm^{-1}). Следовательно, в этих условиях происходит параллельная реакция



Суммарное количество аминокислотных остатков, введенных по обеим реакциям в полимерный каркас ионита, может быть легко рассчитано из данных элементного анализа (табл. 1) по содержанию азота в конечном