

## Выводы

Взаимодействием иминоэфира  $\beta$ -триметилсилилпропионовой кислоты и иминоэфиров алифатических монокарбоновых кислот с диаминами получены ранее не описанные полисилиламидины и полиамидины и изучено влияние температуры, продолжительности реакции, количества катализатора и строения исходных компонентов на их выход и вязкость.

Поступила в редакцию  
20 VII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Гольдин, С. Г. Федоров, В. Г. Поддубный, Т. П. Федотова, Высокомолек. соед. А11, 1115, 1969.
2. Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, А. А. Симонова, Г. С. Шор, А. Б. Каменский, Ж. общ. химии, 40, 1288, 1970.
3. A. Pinner, Die Imidoether und ihre Derivate. Oppenheim, Berlin, 1892.
4. Н. С. Дровцов, А. Ф. Бехли, Ж. общ. химии, 14, 280, 1944.
5. А. Я. Якубович, Б. Л. Зайцева, В. П. Базов, Г. И. Браз, Ж. общ. химии, 32, 3409, 1962.

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА ГЕЛЕЙ ПОЛИГЕКСАДЕЦИЛАКРИЛАТА В *n*-АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

*P. B. Таильрозе, Ю. К. Овчинников, Л. А. Штейнберг,  
Б. П. Шибаев, Н. А. Платэ*

Изучение поведения «гребнеобразных» полимеров в растворителях, близких по химической природе к боковым ответвлениям полимера, установило наличие интенсивного структурообразования, приводящего к образованию термообратимых гелей. На основании изучения таких систем было высказано предположение об аналогии в структуре гелей полипропиленакрилата (ПА-16) в *n*-алифатических спиртах ( $C_7H_{15}OH—C_{12}H_{25}OH$ ) и углеводородах ( $C_{10}H_{22}—C_{16}H_{34}$ ) и лиотропных жидкких кристаллов [1].

В настоящей работе рассмотрены особенности структуры и свойств гелей ПА-16 в *n*-алифатических спиртах в широком интервале температур и концентраций.

### Экспериментальная часть

**Синтез.** Мономер получали алкоголизом метилакрилата цетиловым спиртом и очищали аналогично описанному в работе [2]. Атактический полипропиленакрилат, получали фотополимеризацией цетилакрилата в хлороформе в присутствии перекиси бензоила при комнатной температуре. Гели готовили нагреванием смеси полимера и растворителя в запаянных ампулах до 100° в течение 12–15 час. с последующим медленным охлаждением растворов до комнатной температуры.

**Физико-химические методы исследования.** Дифференциальнопротермический анализ образцов гелей проводили на дериватографе (Венгрия) и на высокочувствительном приборе типа пирометра Курнакова, сконструированном в лаборатории химической модификации полимеров кафедры высокомолекулярных соединений МГУ. За температуру плавления принимали температуру, соответствующую минимуму пика плавления.

Рентгенографические исследования проводили с помощью камеры РКСО-2 с плоской кассетой при комнатной температуре; расстояние образец — пленка составляло 46,5 мм. Для получения рентгенограмм использовали фильтрованное никелевое  $CuK_{\alpha}$ -излучение. Для съемки рентгенограмм при температурах, отличных от комнатной, использовали термостатированную рентгеновскую камеру для съемки жидких кристаллов с расстоянием образец — пленка, равным 42,95 мм.

## Обсуждение результатов

Ранее было обнаружено, что гели ПА-16 в спиртах в интервале концентраций 0,35–1% не дают различия в температурах плавления [1]. Проведенная нами оценка изменения температур плавления системы ПА-16 – октанол с увеличением концентрации полимера (таблица) показала, что вплоть до концентрации 70 вес. % температура плавления гелей остается постоянной и равной 28°. Дальнейшее увеличение концентрации полимера в геле сопровождается повышением температуры плавления. На

**Температуры плавления и величины межплоскостных расстояний для гелей ПА-16 в октиловом спирте**

Концентрация, вес. %	Т. пл. ±1° С	Межплоскостное расстояние, Å			Концентрация, вес. %	Т. пл. ±1° С	Межплоскостное расстояние, Å		
		±0,2	±0,1	+0,04			±0,2	±0,1	+0,04
Октиловый спирт	—15	15,8	4,6	--	47	28	15,2	4,5	4,2
	28	15,8	4,5	--	53	28	14,9	--	4,2
2	28	15,8	4,5	4,2	70	28	14,9	--	4,2
3	28	15,8	4,5	4,2	80	29	14,7	--	4,2
5	28	15,6	4,6	4,2	90	31	14,7	--	4,2
11	28	15,4	4,6	4,2	95	34	14,4	--	4,2
20	28	15,2	4,6	4,2	99	36			
27	28	15,2	4,5	4,2	100	39	14,4	--	4,2

термограммах гелей (концентрация 0,35–70 вес. %), охлажденных ниже температуры кристаллизации растворителя, присутствуют два эндотермических пика: первый пик соответствует плавлению растворителя, а второй – плавлению геля. Для систем с концентрацией 0,35–27% температура плавления растворителя составляет –15°, что соответствует плавлению чистого октилового спирта. Переход к более высоким концентрациям влечет за собой понижение этой температуры до –23°.

На рентгенограммах гелей ПА-16 в *n*-алифатических спиртах (концентрация ПА-16 5 вес. %) имеется несколько дифракционных максимумов  $d$  (Å).

Спирт	гептиловый	октиловый	дециловый
$d_1$ (±0,2)	13,4	15,6	17,0
$d_2$ (±0,1)	4,5	4,6	4,6
$d_3$ (±0,04)	4,2	4,2	4,2

Величина максимума, соответствующего межплоскостному расстоянию  $d_2 = 4,5$ –4,6 Å, оказывается одинаковой для гелей в различных спиртах и разных концентраций. Этот весьма диффузный максимум аналогичен максимуму, наблюдаемому на рентгенограммах чистых спиртов и углеводородов, и может быть отнесен к расстоянию между двумя рядом находящимися и одинаково ориентированными метиленовыми цепочками. Величина дифракционного максимума в области меньших углов рассеяния зависит от длины молекулы спирта [1]. Эти результаты свидетельствуют о том, что в пределах точности наших измерений рентгенограммы гелей в спиртах в интервале концентраций 0,35–2% идентичны рентгенограммам чистых спиртов.

Как видно из таблицы, на примере гелей в октаноле с возрастанием концентрации полимера происходит некоторое уменьшение вульф-бреговского расстояния для диффузного рефлекса  $d_1$ . Трудно пока говорить о причинах этого изменения, поскольку в настоящее время мы не установили принадлежность этого рефлекса, который в случае гелей средних и высоких концентраций может отвечать как длине молекулы спирта, так и слоевой упаковке полимера.

Особое внимание обращает на себя тот факт, что, начиная с концентрации 2–3% (в зависимости от растворителя), на периферии диффузного гало  $4,5\text{--}4,6$  Å появляется довольно острый рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию  $4,2$  Å. В общем случае этот рефлекс отвечает гексагональной упаковке молекул парафинов. Известно, что гексагональная упаковка метиленовых ответвлений характерна для кристаллического состояния полимера ПА-16 [3], но ввиду небольшой концентрации полимера в геле невозможно предположить, что наличие этого рефлекса вызвано взаимной упаковкой боковых групп полимера. Наиболее разумное объяснение появления этого максимума заключается в том, что он может быть связан с упорядоченным расположением молекул спирта вокруг боковых ответвлений полимера. Отмеченное выше присутствие двух пиков на термограммах гелей позволяет говорить о том, что совместная упаковка полимера и растворителя реализуется в интервале температур между температурой плавления растворителя и температурой плавления геля. Это подтверждается и тем, что рефлекс, соответствующий  $d_3 = 4,2$  Å, исчезает выше температуры плавления геля.

Возникает вопрос, что представляет собой растворитель в такой системе? Расчет показывает, что при концентрации полимера 3% на каждое

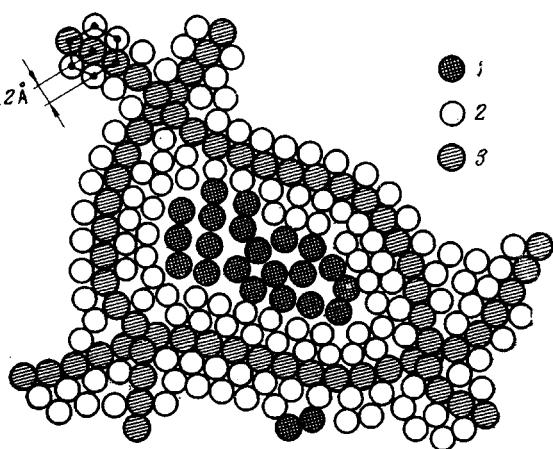


Рис. 1. Модель структуры геля (проекция на плоскость перпендикулярна боковым ответвлением полимера). Молекулы несвязанного спирта (1) и связанных (2), боковые ответвления макромолекул полимера (3)

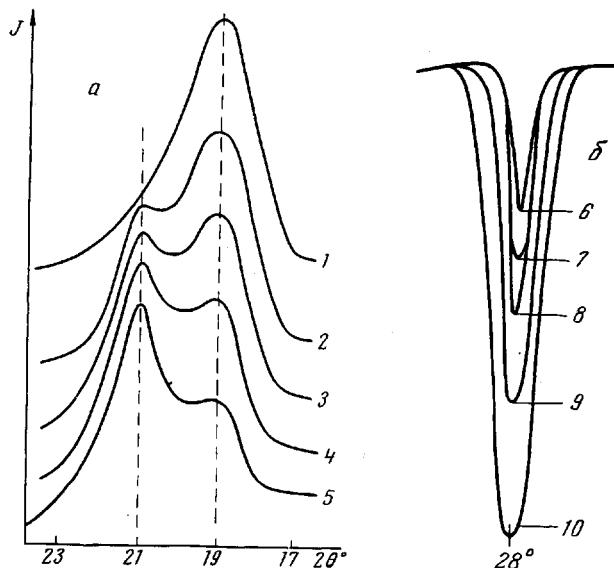


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и термограммы (б) гелей ПА-16 в октиловом спирте при концентрации ПА-16 2 (1); 5 (2, 6); 11 (3, 7); 27 (4); 45 (5); 20 (8); 33 (9) и 38 вес.% (10)

боковое ответвление макромолекулы полимера приходится около 60 молекул спирта. Имеется следующий возможный вариант их расположения. Структурирование молекул растворителя идет вблизи боковых ответвлений полимерной цепочки при взаимодействии полимер — растворитель. Остальная часть растворителя представляет собой изотропную жидкость, охваченную сеткой геля (рис. 1). В этом случае существует как бы два вида организации молекул растворителя — «связанный» и «свободный». Имеющиеся в нашем распоряжении данные свидетельствуют в пользу этой модели. Действительно, при сравнении фоторентгенограмм для гелей в октаноле при различных концентрациях мы наблюдали, что с ростом концентрации интенсивность максимума  $4,2 \text{ \AA}$  возрастает, а интенсивность диффузного максимума  $4,5\text{--}4,6 \text{ \AA}$  падает. Так как диффузное гало присутствует и на рентгенограммах чистых спиртов, то можно предполагать, что и на рентгенограммах гелий оно фиксирует наличие изотропной жидкости (спирта) в системе. Рост интенсивности максимума  $4,2 \text{ \AA}$  свидетельствует о том, что с увеличением содержания полимера в геле доля когерентно-рассеивающих областей увеличивается. Особенно ясно процесс изменения интенсивностей максимумов виден на дифрактограммах, приведенных на рис. 2, a. В случае 2% геля имеется только один широкий максимум, соответствующий изотропному расположению молекул спирта. Увеличение концентрации полимера приводит к появлению плеча на склоне этого максимума, которое ответственно за гексагональную упаковку. Дальнейший рост концентрации сопровождается перерастанием этого плеча в интенсивный острый максимум. С этими данными хорошо коррелируют результаты термографического анализа. На рис. 2, б показано увеличение площади пика плавления геля с ростом концентрации полимера. Этот эффект вполне закономерен, если предполагать, что с увеличением концентрации ПА-16 структурируется все большее количество спирта. Выше концентрации 70% температура плавления системы начинает изменяться (таблица), что позволяет утверждать, что в данном случае уже имеет место пластифицирование полимера.

### Выводы

1. Проведено сравнительное рентгенографическое и термографическое исследование структуры и свойств гелей полипропиленгликоля (ПА-16) в октиловом спирте в интервале концентраций 0,35—100%.
2. Рентгенографическим методом обнаружено наличие гексагональной упаковки в гелях ПА-16 в *n*-алифатических спиртах.
3. Изучено термическое поведение гелей в октаноле и установлено постоянство их температур плавления в широком интервале концентраций.
4. На основании полученных результатов предложена модель структуры геля, рассматривающая наличие двух модификаций растворителя «связанного» и «свободного».

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
21 VII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., **B13**, 4, 1971.
2. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A10**, 216, 1968.
3. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A12**, 140, 1970.