

УДК 541.64 : 539.2

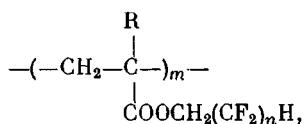
© 1990 г. Л. Д. Будовская, В. Н. Иванова, Л. Н. Оскар, С. В. Лукасов,
Ю. Г. Баклагина, А. В. Сидорович, Д. М. Наследов

СТРУКТУРА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИФТОРАЛКИЛАКРИЛАТОВ И МЕТАКРИЛАТОВ

Изучение структуры полифторалкилакрилатов и метакрилатов рентгеновским и калориметрическим методами показало, что все исследованные полимеры мезоморфны. Степень упорядоченности возрастает с увеличением содержания CF_2 -групп в боковых цепях полимеров. Оптическим методом установлен факт образования ЖК-состояния в одном из исследованных полимеров.

Имеющиеся в литературе сведения о структуре гребнеобразных поли-*n*-алкил(мет)акрилатов относятся главным образом к полимерам с алифатическими углеводородными боковыми заместителями [1].

Настоящая работа посвящена исследованию строения полимеров акриловых и метакриловых эфиров, у которых атомы водорода в боковых ответвлениях замещены на атомы фтора, соответствующих общей формуле



где $n=2, 4, 6, 8, 10, 12$; R=H (ПФА) и CH_3 (ПФМА).

Эти полимеры широко применяют в промышленности для создания масло- и водоотталкивающих материалов, кислотостойких каучуков, они являются также перспективными для применения в других областях техники.

ПФА и ПФМА получали радикальной полимеризацией мономеров в массе или эмульсии. Полимеризацию в массе проводили с инициатором — перекисью бензоила (0,1%) при 333 К в течение 2 ч. Полимеры растворяли в ацетоне или гексафторбензоле и высаждали в бензол. Эмульсионную полимеризацию проводили с инициатором — 0,5% персульфата калия и эмульгатором — 2–3% додецилсульфата натрия при 353 К в течение 2 ч. Полимеры из латекса выделяли ацетоном, промывали дистиллированной водой до отсутствия сульфат-ионов, затем снова растворяли в ацетоне, высаждали в гексан и сушили.

Изучение фазово-агрегатного состояния синтезированных объектов проводили рентгеновским, калориметрическим и оптическим методами. Рентгеновские исследования полимеров проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН УМ-1, а также в камерах РКВ-86 с использованием медного излучения $\text{Cu K}\alpha$, фильтрованного никелем.

Калориметрические данные были получены на микрокалориметре ДСМ-2М в температурной области 303–453 К при скорости сканирования 4 град/мин; оптические данные — на нагревательном столике Бютиуса. Исследовали исходные образцы, расплавленные и быстро охлажденные (охлаждение со скоростью 32 град/мин), а также образцы, подвергнутые ориентационной вытяжке ($\lambda=5–7$).

Рентгенографические измерения показали, что характерной особенностью дифрактограмм всех полимеров (рис. 1) является наличие двух областей отражения: при $2\theta=4–8^\circ$ (I) и $16–20^\circ$ (II). Видно, что интенсивность отражения и четкость первого аморфного гало, смещаясь в область малых углов, резко возрастает при достижении длины боковых привесков $n=8$ и 10 (ПФА-8, ПФА-10) в случае акрилового и $n=10–12$ в случае метакрилового ряда (ПФМА-10, ПФМА-12). Вторая область отра-

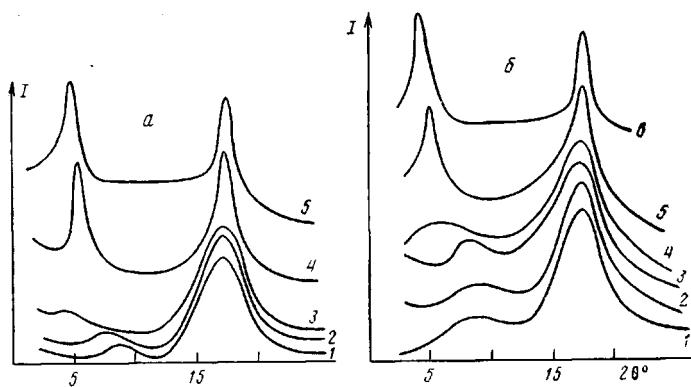


Рис. 1. Дифрактограммы ПФА- n (а) и ПФМА- n (б) для $n=2$ (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5) и 12 (6)

жения интенсивнее первой и также резко изменяет полуширину при переходе к ПФА-8 и ПФМА-10. Фоторентгенограмма последних характеризуется тем, что в области больших углов, кроме четкого рефлекса с $d_1=5\pm 0,05 \text{ \AA}$, наблюдаются дифракционные кольца низкой интенсивности, соответствующие межплоскостным расстояниям $d_2=2,87$ и $d_3=2,5 \text{ \AA}$. Резкий спад интенсивности с увеличением угла рассеяния и найденное соотношение межплоскостных расстояний $d_1 : d_2 : d_3$, равное $1 : \sqrt{3} : 2$, дает возможность предположить, что в исследованных образцах, как и в случае других полимеров [1], возникает взаимная упаковка боковых цепей с образованием гексагональной решетки в плоскости, перпендикулярной оси боковой дифторметиленовой цепочки. Из значения межплоскостного расстояния $d=5 \text{ \AA}$ определяется средний диаметр боковой цепочки, который равен $5,7 \text{ \AA}$, что согласуется с данными, полученными при исследовании ПТФЭ [2].

Изменение условий нагревания и скорости охлаждения образцов заметно не влияет на характер дифракционных картин, что свидетельствует о стабильности гексагональной структуры. Анализ дифрактограмм показывает, что положение дифракционного максимума, связанного с межмолекулярной упаковкой боковых цепей ($d_1=5 \text{ \AA}$), не меняется для всех исследованных полимеров, в то время как положение рефлексов в малоугловой области рентгенограмм зависит от длины боковой цепи (таблица).

Рентгенограммы одноосно-ориентированных образцов ПФА-8 и ПФА-10 характеризуются перераспределением интенсивности малоуглового рефлекса в область экватора и появлением шести резких рефлексов на фоне большеуглового дифракционного кольца ($d_1=5 \text{ \AA}$) (рис. 2, а). У ориентированных ПФМА-10 и ПФМА-12 (рис. 2, б, в) наблюдаются также малоугловой экваториальный рефлекс и заметное перераспределение интенсивности большеуглового рефлекса в область меридиана. Повышение интенсивности меридиональных рефлексов при ориентации ПФМА определяется наличием в них более жесткой, чем в ПФА, основной цепи, что приводит, как и в случае полимеров, не содержащих фтора, к более легкой разориентации гексагональной упаковки боковых привесков. Эти за-

Межплоскостные расстояния в ПФА и ПФМА

Полимер	Малые углы $d_1=5,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$	Большие углы $d=5,0 \pm 0,05 \text{ \AA}$		
		d_2	d_3	d_4
ПФА-8	15,5	4,98	2,87	2,50
ПФА-10	17,7	5,01	2,86	2,56
ПФМА-10	18,4	4,96	2,87	2,52
ПФМА-12	20,6	4,96	2,87	2,50

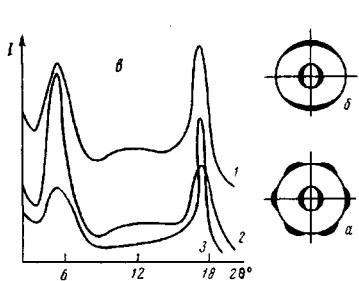


Рис. 2

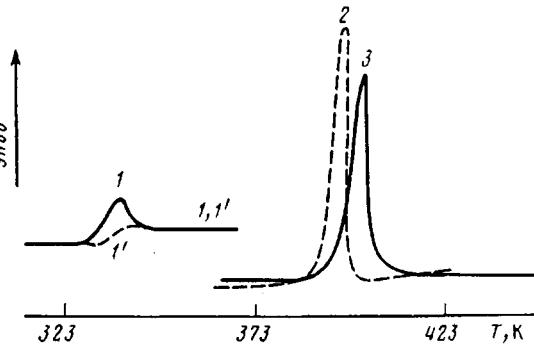


Рис. 3

Рис. 2. Схемы рентгенограмм (*a*, *b*) и дифрактограммы (*c*) неориентированного (1) и ориентированных (2, 3) образцов ПФА-10 (*a*) и ПФМА-10 (*b*, *c*); 2 и 3 – экваториальная и меридиональная области.

Рис. 3. Термограммы ПФМА-2 (1 – после отжига при 323 К в течение 10 ч, 1' – без отжига), ПФА-10 (2) и ПФМА-10 (3).

кономерности укладываются в общие представления о структуре гребнеобразных полимеров [1].

Исследуемые ПФА и ПФМА имеют алкильные заместители большого объема, содержащие значительное количество атомов фтора. Можно предположить, что по мере увеличения числа дифторометиленовых последовательностей возрастают анизотропия и полярность боковых групп макромолекул, усиливается возможность образования водородных связей между протоном конечной группы $-\text{CF}_2\text{H}$ одного алкильного радикала эфира с электроотрицательными атомами фтора или кислорода другого. Эти факторы приводят к нарастанию электростатических и дисперсионных взаимодействий боковых групп между собой [3].

Особенности химической природы боковых заместителей ПФА и ПФМА определяют структуру этих полимеров, что и находит свое отражение в дифрактограммах. Дифрактограммы аморфных ПФА и ПФМА свидетельствуют об определенном порядке расположения основных и боковых цепей полимеров. Дальнейшее увеличение длины боковых радикалов до 9–11 углеродных атомов создает благоприятные условия для упорядоченности за счет плотной гексагональной упаковки боковых ответвлений. Сравнение дифрактограмм ПФА и ПФМА, различающихся длиной бокового звена, показывает, что в каждом гомологическом ряду структура полимеров с разным числом *n* отличается не качественно, а только степенью упорядоченности. В отличие от алифатических углеводородных гребнеобразных полимеров переход от аморфных ПФА-6 и ПФМА-8 к упорядоченным ПФА-8 и ПФМА-10 происходит при меньшем числе повторяющихся звеньев боковых цепей.

Калориметрические исследования полимеров в температурной области 303–453 К также свидетельствуют о наличии в ПФА и ПФМА упорядоченности, увеличивающейся с возрастанием длины боковых привесков.

На рис. 3 приведены термограммы образцов ПФА и ПМФА, содержащих десять CF_2 -групп в боковых цепях. Обе кривые имеют эндотермические пики с максимумами при 395 и 401 К, величина теплот переходов составляет 19,7 и 21,8 кДж/кг соответственно. Наблюдаемые тепловые эффекты близки по величине и не претерпевают заметных изменений при многоразовом прогревании образцов до 403 К. На рис. 3 также приведена термограмма ПФМА-2. На ней наблюдается эндотермический переход в области 333–343 К, величина которого существенно меньше (4,2 кДж/кг). Этот переход возникает на термограмме после длительного отжига полимера и отсутствует при повторном нагревании образца без отжига (рис. 3, кривые 1 и 1').

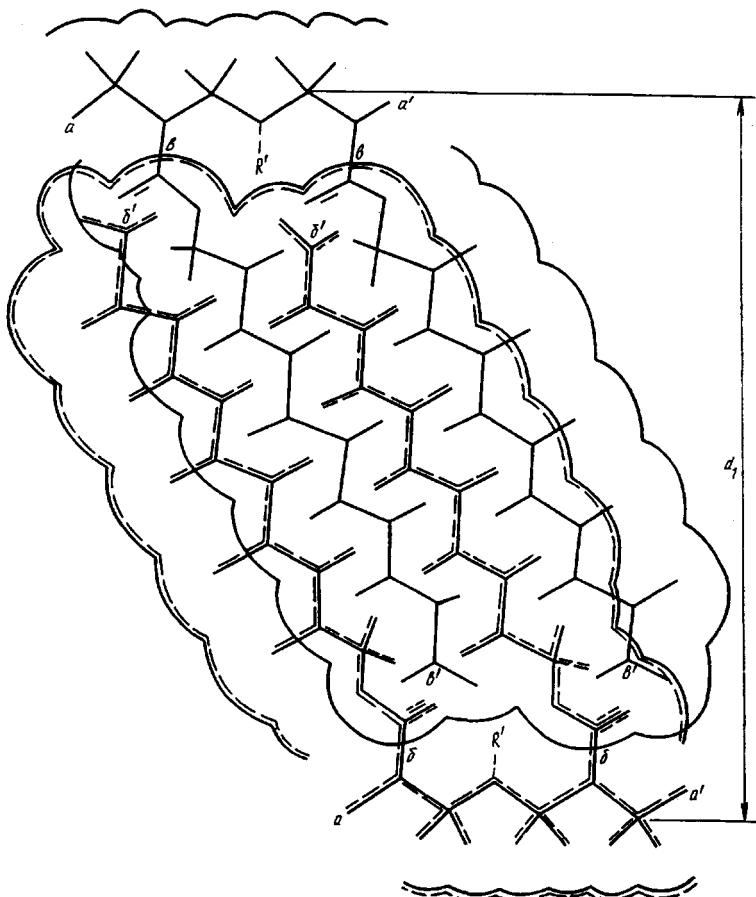


Рис. 4. Схема упаковки макромолекул полимера с $n=10$: $a-a'$ – фрагмент основной цепи ПФА или ПФМА; $b-b'$, $b-b'$, R' – боковые радикалы (R' на схеме не показан)

Из этого следует, что переход у ПФМА-2 имеет кинетическую природу и соответствует стеклованию, а появление максимума на термограмме вызвано кооперативными процессами, происходящими при отжиге [4].

В противоположность этому переходы в полимерах, содержащих десять CF_2 -групп в боковых цепях, имеют термодинамическую природу. В ПФМА-10 максимум на термограмме связан с переходом из мезоморфного состояния в изотропное. В ПФА-10, несмотря на то, что на термограмме наблюдается только один эндотермический пик, переход в температурном интервале 385–397 К обусловлен возникновением в полимере мезоморфного ЖК-состояния. Этот вывод был сделан на основании оптических исследований. В ПФА-10 ЖК-мезофаза реализуется в интервале 400–420 К, что фиксируется по температурам затемнения и просветления образцов. Двулучепреломляющие области полимера перемещаются при наложении механического поля. После 420 К анизотропия в ПФА-10 исчезает. Причиной различий в поведении ПФА-10 и ПФМА-10 является, по-видимому, меньшая кинетическая жесткость основной цепи в ПФА, способствующая большей подвижности боковых радикалов.

Все наблюдаемые закономерности согласуются с представлением о мезоморфной структуре этих гребнеобразных полимеров и позволяют предложить модель строения ПФА- n и ПФМА- n ($n=8, 10, 12$), характеризующуюся наличием слоев, образованных антипараллельно упакованными боковыми группами (рис. 4).

Стабильность мезоморфной структуры обесmeчивается, с одной стороны, подвижностью бокового ответвления в связи $-\text{O}-$ сложноэфирной группы, а с другой – достаточно сильными межмолекулярными взаимодействиями, сохраняющимися при высоких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. 303 с.
2. Bunn C. W., Howell E. R. // Nature. 1954. V. 174. P. 549.
3. Степанова Т. П., Бурштейн Л. Л., Будовская Л. Д., Баклагина Ю. Г., Иванова В. Н., Никонорова Н. А., Ткачева Н. И. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 8. С. 1949.
4. Шаронов Ю. А., Волькенштейн М. В. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 6. С. 917.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
09.11.88

L. D. Budovskaya, V. N. Ivanova, L. N. Oskar, S. V. Lukasov,
Yu. G. Baklagina, A. V. Sidorovich, D. M. Nasledov

STRUCTURE OF COMB-SHAPE POLYFLUOROALKYL ACRYLATES AND METHACRYLATES

Summary

The mesomorphic character of the structure of polyfluoroalkyl acrylates and methacrylates has been shown by X-ray analysis and calorimetry methods. The degree of ordering is increased with increase of the CF₂ groups content in side chains of a polymer. The formation of the LC state in one of the polymers under study has been proved by the optical method.