

УДК 541.6 : 541.7

ПОЛИМОРФИЗМ И СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Ф. Дануссо

В предлагаемом обзоре рассмотрены понятия и общие концепции, связанные с полиморфизмом, и в особенности специфические аспекты полиморфизма высокомолекулярных соединений.

Приведены синтетические кристаллизующиеся полимеры, для которых наблюдались явления полиморфизма. Для каждого полимера кратко перечислены или обсуждены: 1) установленные полиморфные формы; 2) типы элементарной ячейки, определенные по результатам кристаллографических исследований; 3) некоторые данные относительно термодинамической устойчивости, кинетики переходов, физических свойств и условий получения отдельных кристаллических модификаций. Показано, что как конформация цепи, так и вид упаковки цепей могут быть ответственны за структурные различия в кристаллических модификациях.

Более подробная информация и ряд экспериментальных данных приведены для типичных случаев энантиотропии и монотропии стереорегулярных полимеров. Проведен подробный анализ явления энантиотропии на примере *транс*-тактического полибутилена, который может существовать в двух кристаллических модификациях, способных к обратимому переходу в твердой фазе.

Сообщаются результаты детального исследования монотропии изотактического полибутилена-1, для трех установленных полиморфных модификаций которого были изучены в различных условиях термодинамика и кинетика взаимных переходов.

В заключение обсуждены проблемы теоретического предсказания возможности существования различных полиморфных модификаций для известных структур полимерной цепи. Пока удовлетворительные результаты получены только для случая конформационного полиморфизма изотактического и синдиотактического полипропиленов с помощью недавно проведенного анализа энергетических минимумов изолированной цепи. Этот способ приближения является, по-видимому, общим и наиболее удобным для анализа и более сложных цепных молекул.

Библиография — 126 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Некоторые общие понятия	304
II. Полиморфизм полимеров, не имеющих стереоизомеров	306
III. Полиморфизм стереорегулярных полимеров	310
IV. Энантиотропные полимерные системы	320
V. Мнотропные полимерные системы	323
VI. Теоретическое предсказание существования полиморфизма	330

I. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Под полиморфизмом понимают свойство данного вещества иметь более чем одну характерную кристаллическую структуру.

В настоящее время принимают, что две структуры или кристаллические модификации данного вещества различны, если характеризующее их ближнее атомное или молекулярное окружение имеет, по крайней мере, некоторые различия в элементах геометрической регулярности или симметрии.

* Polymer, 8, № 6, 273—336 (1967), перев. с англ. Ю. В. Коршака.

На основании физических или термодинамических принципов, можно считать, что две кристаллические модификации отличаются одна от другой, если они образуют две отдельные и разные фазы. Это положение, однако, упрощает понятие фазы. Определение фазы может быть дано по Гиббсу, однако на практике это часто приводит к неопределенности, когда необходимо установить более тонкие особенности.

Вполне понятно, что полиморфные модификации должны обладать заметными различиями, по крайней мере, в макроскопических физических свойствах, таких, как внешняя форма кристаллов, растворимость, оптические, объемные, механические или электрические свойства. Именно благодаря различию в этих свойствах мы обычно экспериментально обнаруживаем существование полиморфизма.

Тем не менее, кристаллографическое отличие на атомном или молекулярном уровне считается необходимым для окончательного суждения о существовании полиморфизма. Это одновременно необходимо и достаточно для установления факта полиморфизма, в то время как данные, получаемые при исследовании макроскопических свойств, часто, по-видимому, не являются достаточными для окончательного решения вопроса.

Выявление полиморфизма вещества затруднено по многим причинам. Например, два кристалла, обладая одинаковой структурой с точки зрения геометрической регулярности и симметрии, могут в некоторых случаях вращать плоскость поляризованного света в противоположных направлениях. Хорошо известный пример этого типа представляют энантиоморфные кристаллы кварца, которые не являются, однако, двумя различными полиморфными формами. Дефекты кристаллической решетки иногда могут заметно влиять на температуру плавления кристаллических веществ и изменять ее даже в том случае, когда кристаллические параметры не меняются. Точно так же динамическая изомерия, переходы второго рода, деформация решетки являются примерами явлений, которые должны быть отнесены не к полиморфизму, а возможно, лишь к «псевдополиморфизму»¹. Неопределенности могут отчасти возникать в силу «мезоморфизма», который проявляется в частично разупорядоченном состоянии, обусловленном смектической или нематической структурой. Эти мезофазы не признаются кристаллографами за полиморфные формы, поскольку здесь речь идет не о трехмерном окружении, наличие которого является необходимым с точки зрения кристаллографии.

Полиморфизм представляет собой чрезвычайно широко распространенное явление как среди химических элементов, так и соединений. Особенно легко он обнаруживается среди органических соединений², даже без детального исследования свойств их кристаллов.

Исследования в области синтетических полимеров стали широко проводить начиная примерно с 1930 г., однако, за некоторыми исключениями, явление полиморфизма было подробно изучено только в последние несколько лет.

Причина этого очень проста. До последнего десятилетия имелось сравнительно мало способных к кристаллизации полимеров, причем ими интересовались в основном с точки зрения практического применения. С другой стороны, в последние десять лет развитие исследований кристаллического состояния стимулировалось появлением большого числа новых полимеров, большей частью кристаллических.

Открытие высокой стереоспецифичности некоторых процессов синтеза и способности к кристаллизации различных полимеров, обладающих

высокой стереорегулярностью сыграло огромную роль для развития исследований в области твердого полимерного состояния.

Таким образом, еще несколько лет назад полиморфизм высокомолекулярных веществ изучался случайно и рассматривался как сравнительно частное явление. Однако сейчас ясно, что это явление распространено широко и среди полимеров. Одним из первых следует упомянуть полиморфизм «гуттаперчи», описанный в 1930 г. Хопфом, Фон Зузихом и Хаузером^{3, 4} и подробно исследованный позднее Бунном⁵. Еще до открытия синтетических стереорегулярных полимеров (1954 г.) Фуллер и сотр. около 1940 г. опубликовали некоторые данные по полиэфирам^{6, 7}, а Бунн и Гарнер⁸ сообщили о полиморфизме полиамидов.

Было проведено также обсуждение структуры природных протеинов. Например, Асбури полагал, что некоторые механические свойства волокон животного происхождения объясняются существованием полиморфизма^{9, 10}. Однако, несмотря на это определенные выводы в пользу существования и роли полиморфизма были сделаны совсем недавно¹¹. Действительно, поскольку эластичность и способность к растяжению волокон или мышечных тканей животных может быть однозначно приписана конформационным изменениям полимерных цепей, остается неясным вопрос о присутствии в указанных случаях полиморфных фаз.

ТАБЛИЦА 1

Полиморфизм синтетических полимеров

Существование стереоизомерии *	Стереорегулярные полимеры
Полиэтилен	Транстактический полинизопрен
Политетрафторэтилен	Транстактический полибутадиен
Полиоксиметилен	Транстактический полипентенамер
Полиселенометилен	Изотактический полипропилен
Полидиметилкетен	Изотактический полибутен-1
Поливинилиденфторид	Изотактический полипентен-1
Поливиниловый спирт	Изотактический полигептен-1
Поли- <i>p</i> -ксилолен	Изотактический политетрафаден-1
Политриметиленсебацинат	Изотактический полигексаден-1
Полигексаметиленадипинамид	Изотактический полиоктаден-1
Полигексаметиленсебацинамид	Изотактический поливинилциклогексан
Поли- <i>ε</i> -капроамид	(Изотактический поливинилциклогексан)
Другие полиамиды	Кристаллизующийся поли-2-винилпиридин
	Синдиотактический полипропилен

* За исключением поливинилового спирта, способного к кристаллизации и в нерегулярной форме.

В табл. 1 приведены полимеры, для которых отчетливо выражен полиморфизм. Полимеры, не способные к стереоизомерии, представлены в левой части таблицы вместе с полимерами, для которых способность к кристаллизации не зависит от стереорегулярности (например, поливиниловый спирт). В правой графе таблицы собраны стереорегулярные полимеры, причем, три первые — транстактические, следующие десять — изотактические и последний — синдиотактический.

II. ПОЛИМОРФИЗМ ПОЛИМЕРОВ, НЕ ИМЕЮЩИХ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ

Представляется интересным привести краткий обзор полиморфизма высокомолекулярных веществ, не способных к существованию в нерегулярной форме (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Полиморфизм синтетических полимеров, существующих только в регулярной форме

Полимер и его структурное звено	Число полиморфных форм	Наименование модификации, тип кристалла и другие данные
Полиэтилен $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	3	Орторомбическая, моноклинная, триклиническая. Первая и последняя имеют одинаковые конформации цепей. Моноклинная — при растяжении.
Политетрафторэтилен $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	3	Модиф. I, II, III. Все псевдогексагональные с периодом 2,59 Å и различными спиральными; энантиотропия.
Полиоксиметилен $-\text{CH}_2-\text{O}-$	2	Гексагональная, орторомбическая. Несколько отличающиеся спиральные цепи. Орторомбическая, переходит в гексагональную при 70°.
Полиселенометилен $-\text{CH}_2-\text{Se}-$	2	Гексагональная, орторомбическая. Орторомбическая переходит в гексагональную при 200°.
Полидиметилкетен	2	Модиф. α (ортого) и β . Спиральные цепи в различных конформациях. Модиф. α переходит в β при 200°. Энантиотропия.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$		
Поливинилиденфтормид $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$	3	Модиф. I, II, III. Модиф. I и II охарактеризованы; различные конформации цепей. Модиф. I — при растяжении.
Поливиниловый спирт $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ OH	2	Ромбодрическая и моноклинная. При обычных температурах моноклинная более стабильна.
Поли- <i>p</i> -ксилален $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	2	Модиф. α (моноклинная), β (моноклинная).
Политриметиленсебацинат $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-$	2	Тетрагональная, моноклинная.
Полигексаметиленадипинамид $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$	2	Модиф. α (триклиническая), β (триклиническая). Однаковые конформации цепей.
Полигексаметиленсебацинамид $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-$	2	Модиф. α (триклиническая), β (триклиническая). Цепи в одинаковых конформациях.
Поли- <i>ε</i> -капроамид $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$	3	Модиф. α (моноклинная), β (гексагональная), γ (моноклинная). Модиф. α — при высокой т-ре; модиф. β — при низкой т-ре; модиф. γ — из специальных растворов или после соответствующей обработки.
Другие полиамиды	2 (3)	Например, полиамид 77, полиамиды <i>x</i> , полиамид 11.

Первым приведен простейший представитель полиолефинов — полиэтилен. Он существует обычно в хорошо известной орторомбической форме, которая была первой детально исследованной кристаллической формой высокополимеров¹². Наблюдения дополнительных рефлексов на рентгенограммах и их изучение привели к установлению полиморфизма полиэтилена. В образцах, подвергнутых воздействию низкой температуры, а также в единичных кристаллах, имеющих орторомбическую элементарную ячейку, было обнаружено существование триклинической модификации^{13–17}. Как и орторомбическая, она образована цепями в плоской зигзагообразной конформации.

Триклинная модификация образуется также из некоторой части полимера при повторной кристаллизации при 95°. Плотность этой модификации едва ли может быть определена с помощью дилатометрических методов^{15, 17}, так как она очень близка к значениям для орторомбической модификации. Третья модификация — моноклинная¹⁸⁻²⁰ также наблюдалась в значительном количестве в растянутых на холода образцах; она переходит в орторомбическую в процессе релаксации растянутых кристаллов²⁰.

Политетрафторэтилен имеет, по-видимому, по крайней мере три модификации²¹: модиф. I, стабильная ниже 20°; модиф. II, устойчивая между 20 и 30°; модиф. III, устойчивая выше 30°. Все эти модификации псевдогексагональные с одним и тем же периодом идентичности равным 2,59 Å. Тем не менее они образованы цепями, находящимися в различных конформациях. Модиф. I соответствует спираль 6,5/6 (6,5 мономерных звеньев на 6 витков), для модиф. II это величина равна 7,5/7. При увеличении температуры спираль стремится принять форму плоского зигзага. Интересно заметить, что многие экспериментальные факты говорят в пользу существования энантиоморфных форм, по крайней мере в промежутке между I и II модификациями. Этот факт имеет большое значение, поскольку, как мы увидим позднее, пока известно очень мало полимерных энантиоморфных систем.

Полиоксиметилен, являющийся полимером формальдегида, существует в двух модификациях — давно известной гексагональной^{22, 23} и орторомбической^{24, 25}.

В этих модификациях цепи имеют, по сути дела, почти одну и ту же конформацию бинарной спирали 2/1 (точнее, 29/16 для гексагональной формы и 2/1 для орторомбической) с проекцией на плоскость в виде квадрата. В интервале температур от 75 до 85° орторомбическая модификация переходит в гексагональную, которая сохраняет устойчивость и при низких температурах.

Полиморфизм полиселенометиlena аналогичен полиморфизму полиоксиметиlena. В этом случае орторомбическая модификация переходит в гексагональную при температуре ~200°²⁶⁻²⁹.

Интересен случай полидиметилкетена³⁰⁻³², который представляет собой, по всей видимости, энантиоморфную систему. Конформации цепей α - и β -модификаций в определенном смысле являются одновременно сходными и различными. В β -модификации, устойчивой при температуре выше 250° цепи находятся в конформации бинарной спирали (рис. 1).

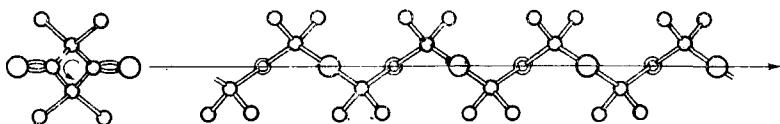


Рис. 1. Конформация цепи полидиметилкетена в β -модификации³⁰

Конформация цепей в α -модификации, устойчивой при более низкой температуре (ниже 250°) — сложенная вдвое бинарная спираль (рис. 2). Элементарная ячейка α -модификации орторомбическая (рис. 3).

Поливинилиденфторид имеет по меньшей мере три модификации³³. Структура модиф. I, получаемой при растяжении на холода, оказалась весьма сходной с недавно установленной структурой поливинилфторида (орторомбической)³⁴; конформация цепи — плоский зигзаг с периодом идентичности 2,57 Å, соответствующим одному мономерному звену. Кон-

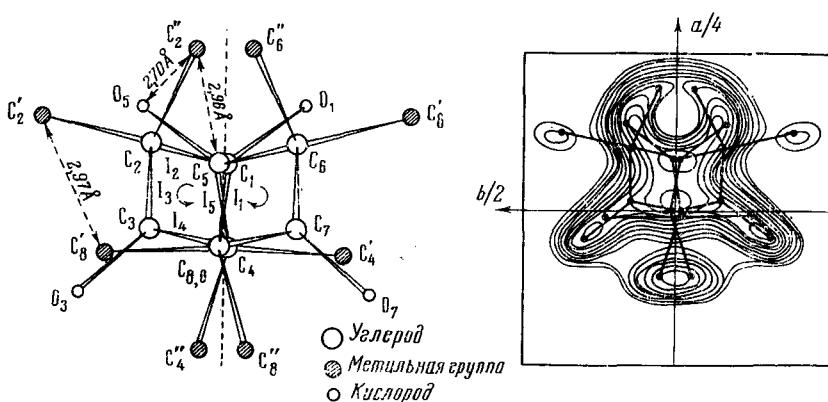


Рис. 2. Проекции электронной плотности и цепи α -модификации пслидиметил-кетена в направлении, перпендикулярном оси цепи на плоскость (001)³²

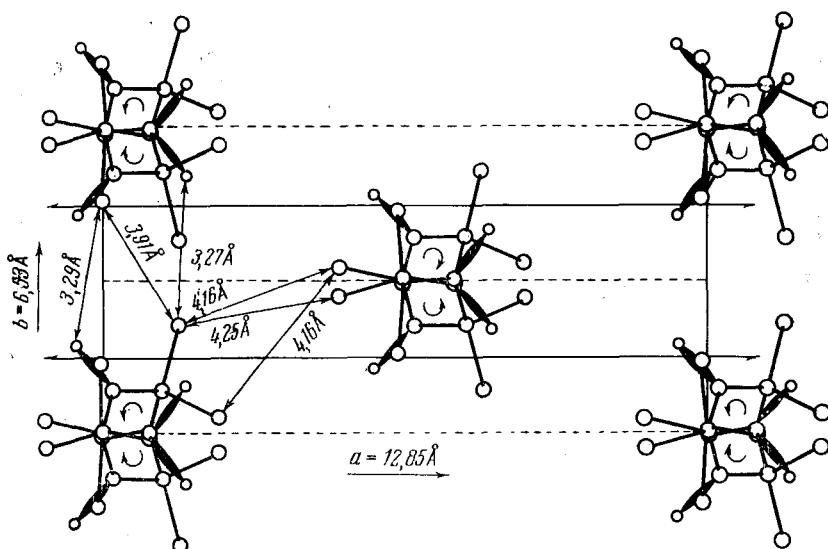


Рис. 3. Проекция на плоскость (001) элементарной ячейки диметилкетена в α -модификации³²

формации цепей модиф. 2 и 1 весьма схожи, однако для модиф. 2 период идентичности равен 4,66 Å, что соответствует двум мономерным звеньям на виток. Плавлением и охлаждением модиф. 1 получают смесь модификаций 2 и 3.

Расплавленный и медленно охлажденный поливиниловый спирт кристаллизуется в виде моноклинной модификации. Если же охлаждение провести мгновенно, то образуется модификация с орторомбической элементарной ячейкой³⁵. Для проявления кристалличности у этого полимера не обязательно наличие стереорегулярно построенных макромолекул³⁶.

Подобно этому, две кристаллические модификации были установлены для поли-*p*-ксилиена^{37, 38}.

Для представителя линейных полиэфиров, политриметиленсебацината, были предложены две кристаллические структуры: одна с тетрагональной⁶ и другая — с моноклинной элементарной ячейкой⁷. Эти

данные могут быть интерпретированы на основе диморфизма. Кроме этого, существует обширный класс полиамидов, у которых часто встречается по крайней мере диморфизм. Вот некоторые из примеров.

Для полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленсебацинамида (полиамид 6,6 и 6,10) давно были установлены две полиморфные формы⁸, которые были названы α и β . Обе эти формы триклинические, имеют одну и ту же конформацию цепей и отличаются их упаковкой.

Ситуация для поли- ϵ -капролактама (полиамид 6) более сложна, так как помимо этих двух модификаций α и β ³⁹ существует третья модификация — γ ⁴⁰⁻⁴⁴. Модификации α и β образуются при кристаллизации при высокой и низкой температурах соответственно. При растяжении на холodu α -модификация переходит в β -модификацию. γ -Модификация образуется в особых условиях, например при обработке полимера в α -модификации раствором смеси KIO_3 — KI или тиосульфата натрия.

Полиморфизм (обычно диморфизм) был установлен и для других полиамидов, таких, как полиамид 7,7, полиамиды- x с четным значением x , а также для полиамида 11⁴⁵.

III. ПОЛИМОРФИЗМ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В табл. 3 представлены стереорегулярные полимеры, проявляющие полиморфизм.

На первом месте транстактический полизопрен, встречающийся в природе в виде гуттаперчи. Для него описаны три полиморфные формы^{3, 5, 46-48}, соответствующие трем различным конформациям его цепей. Эти конформации, предложенные Натта и Коррадини⁴⁷ и несколько отличающиеся от ранее предложенных Бунном⁵, изображены на рис. 4. α -Модификация образуется при растяжении образца полизопрена; β -модификация получается при низкотемпературной кристаллизации и обладает орторомбической структурой, которая впервые была подробно исследована Бунном⁵; γ -модификация, более стабильная чем β -модификация, образуется из последней при температуре ниже 64° или при кристаллизации из расплава при температуре выше 60°. Манделькерн⁴⁸ убедительно показал, что β - и γ -модификации являются по отношению друг к другу монотропными формами.

Транстактический полибутадиен существует в двух полиморфных модификациях⁴⁹⁻⁵⁵. Модиф. 1 имеет псевдогексагональную элементарную ячейку и стабильна при комнатной температуре; при 76° она превращается в модиф. 2, причем нами было показано, что этот переход является энантиотропным. Модиф. 1 обладает кристаллической структурой, очень схожей со структурой β -модификации гуттаперчи; конформация цепи модиф. 1 приведена на рис. 5. При нагревании выше 76° модиф. 1 переходит в модиф. 2, плавящуюся при 145°, причем цепи имеют все еще псевдогексагональный тип упаковки, однако они обладают уже большей свободой движения вдоль своих осей, по крайней мере для длинных сегментов.

Фазовый переход сопровождается понижением плотности примерно на 10% и уменьшением периода идентичности приблизительно на 5%. Следовательно, при этом превращении ориентированное волокно из полибутадиена сокращается в результате обратимого истинного фазового перехода (наличие гистерезисного цикла, см. рис. 22, на стр. 324).

Транстактический полипентенамер — новый тип линейного полимера, полученного нами в стереорегулярной форме при использовании стереоспецифических катализаторов⁵⁶. Он представляет собой каучукоподобный материал, который, как и каучук, находится в аморфном состоянии

ТАБЛИЦА 3

Полиморфизм синтетических стереорегулярных полимеров

Полимер и его структурное звено	Число полиморфных форм	Наименование модификации, тип кристалла и другие данные
Полизопрен (транстактический) $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C=CH}}-\text{CH}_2-$	3	Модиф. α, β (орторомбическая), γ . Различные конформации цепей. Модиф. α — при растяжении. Модиф. β переходит в модиф. γ ниже 34° . Монотропия β — γ .
Полибутадиен (транстактический) $-\text{CH}_2-\text{CH=CH}-\text{CH}_2-$	2	Модиф. 1 и 2 псевдогексагональные. Различная свобода движения и вращения для разных конформаций. Модиф. 1 обратимо переходит в модиф. 2 при нагревании выше 76° . Энантиотропия.
Полипентенамер (транстактический) $-\text{CH=CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	2	Модиф. 1 (орторомбическая) и 2. Различные конформации цепей. Обе модификации — при растяжении (каучукоподобный материал, плавится при комнатной температуре).
Полипропилен (изотактический) $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	3	Модиф. α (моноклинная), β (псевдогексагональная), γ (триклиническая). Модиф. α — при обычном охлаждении, при растяжении двух других модиф. Модиф. β — из некоторых образцов, имеющих высокую стереорегулярность. Модиф. γ — из стереоблочных образцов, обычно низкого мол. веса. У всех модиф. тройные спиральные цепи с различной упаковкой. Одна мезоморфная модификация (смектическая)
Полибутен-1 (изотактический) $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	3	Модиф. 1 (ромбоэдрическая), 2 (тетрагональная), 3 (орторомбическая). У модиф. 1 и 2 различные спиральные цепи. Модиф. 1 — при превращении двух других, модиф. 2 — из расплава; модиф. 3 — из растворов. Модиф. 2 легко переходит в модиф. 1 при температурах, намного ниже температуры плавления, модиф. 3 — вблизи температуры плавления. Монотропия 2 — 1 и 3 — 1.
Полипентен-1 (изотактический) $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	2	Модиф. 1 (псевдоорторомбическая), 2 (моноклинная). Разные спиральные цепи. Модиф. 2 переходит в модиф. 1 при температуре ниже 80° .
Полигептен-1 (изотактический) $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	2	Модиф. α, β . Модиф. α — при растяжении, β — при охлаждении.
Политетрадецен-1 (изотактический) $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	2	Модиф. 1, 2 (орторомбическая). Модиф. 1 — при быстром охлаждении. Модиф. 2 — при охлаждении расплава или при нагревании модиф. 1.
Полигексадецен-1 (изотактический) $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	2	Кроме того, одна мезоморфная модификация.
Полиоктадецен-1 (изотактический) $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	2	

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

при комнатной или несколько более высокой температуре. Он кристаллизуется при растяжении, давая две полиморфные формы. Модиф. 1 имеет орторомбическую элементарную ячейку^{57, 58} с периодом идентичности 11,90 Å, соответствующим двум мономерным звеньям. Конформация цепи для этой модификации приведена на рис. 6; эта цепь построена из сегментов по пять углеродных атомов, образующих плоский зигзаг, характерный для полиэтилена с периодическими отклонениями, обусловленными присутствием двойных связей. Сходство с орторомбической модификацией полиэтилена проявляется также в типе элементарной ячейки, которая изображена на рис. 7. Существует также прямое сходство с орторомбической структурой полиэфиров, которые имеют нечетное число атомов в повторяющейся структурной единице^{6, 7}.

Модиф. 2, как было показано ИК-спектральными исследованиями, имеет цепи другой конформации с характерными плоскими зигзагообразными сегментами, наклоненными к оси цепи.

Для изотактического полипропилена пока что установлены три полиморфные структуры, которые существенно отличаются видом упаковки цепей, находящихся в конформации тройной спирали (рис. 8)^{59, 60}.

Структура элементарной ячейки α -модификации, изображенная на рис. 9, соответствует моноклинной ячейке, содержащей энантиоморфные спирали^{59, 60}. В отличие от этого открытые много позже β - и γ -модификации имеют, по-видимому, псевдогексагональную⁶¹⁻⁶⁵ и триклиническую^{64, 65} структуру соответственно.

На рис. 10 изображены рентгенограммы указанных трех модификаций⁶⁵.

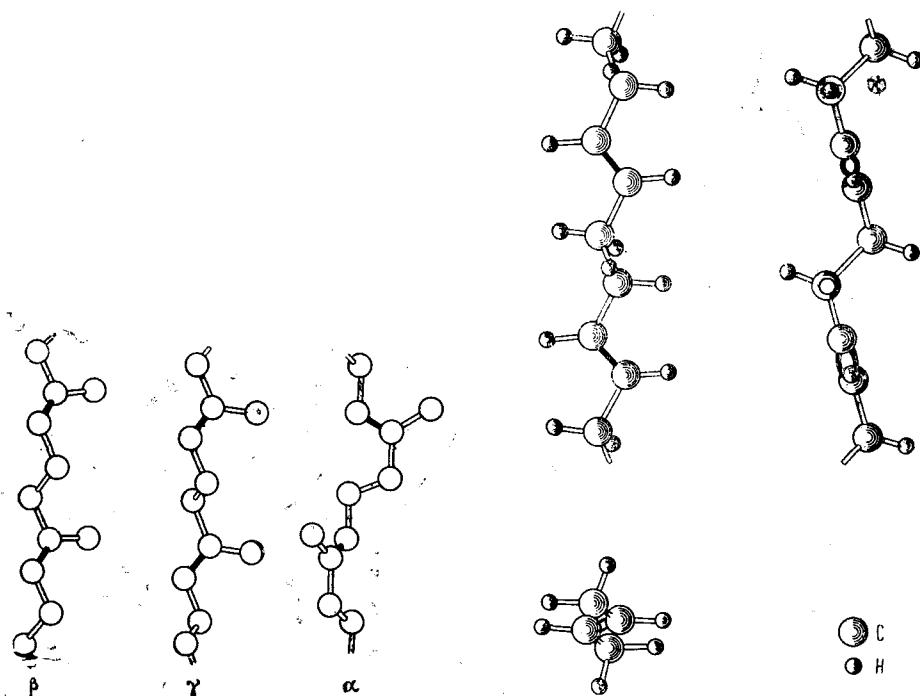


Рис. 4. Конформации цепей трех полиморфных форм транстактического полизопрена⁴⁷

Рис. 5 Модель цепи транстактического полибутадиена в модификации 1⁵¹

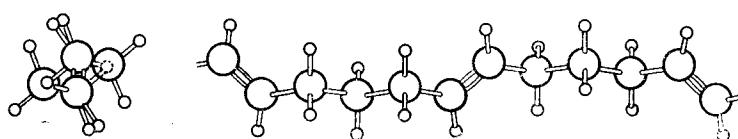


Рис. 6. Модель цепи транстактического полипренгидрамера в модификации 1⁵⁷

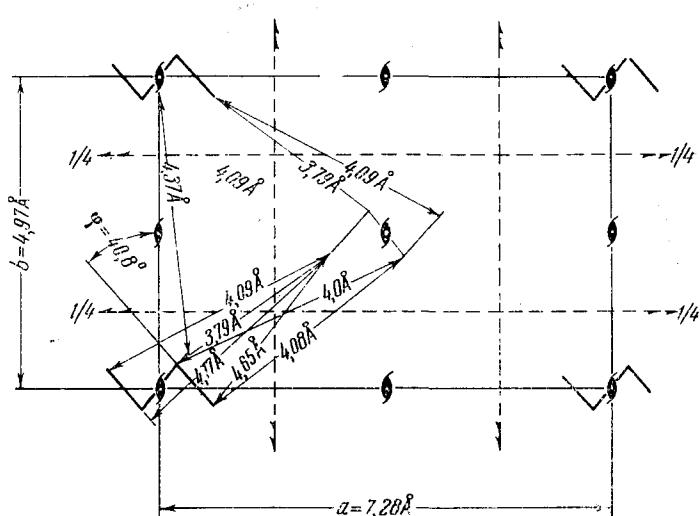


Рис. 7. Структура транстактического полипентенамера в модификации 1 (проекция на плоскость (001))⁵⁷

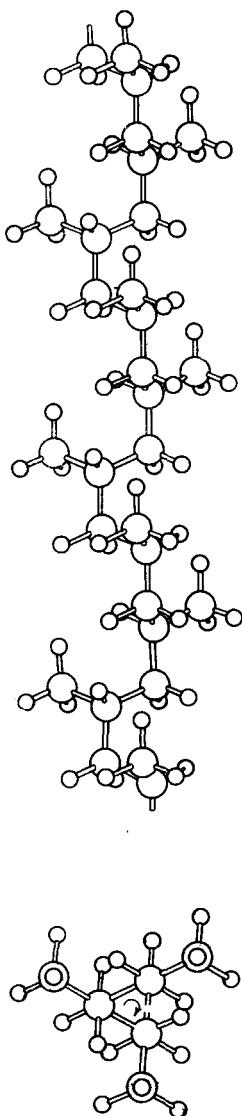


Рис. 8.

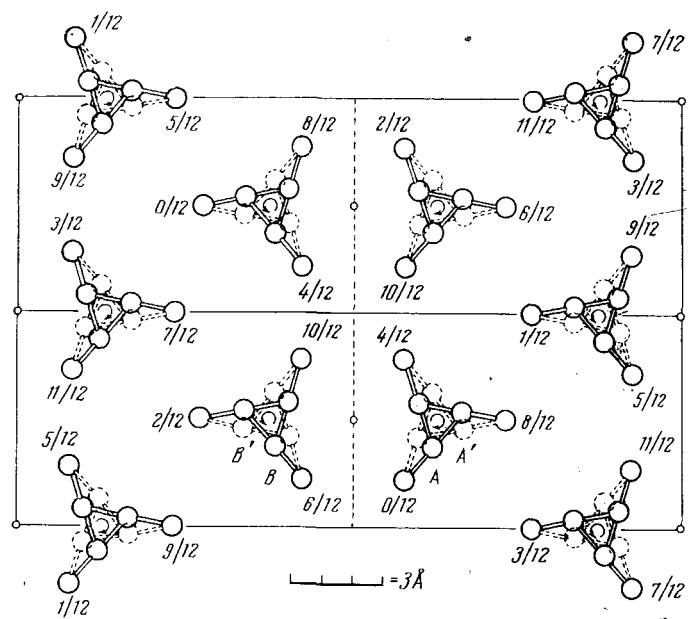


Рис. 9.

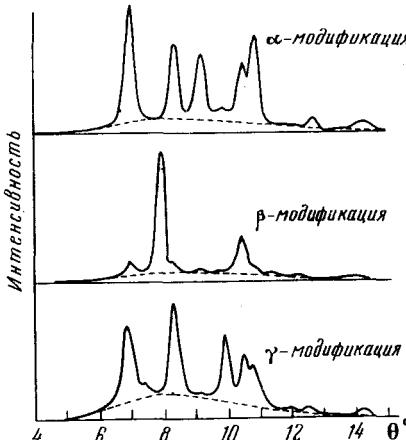


Рис. 10.

Рис. 8. Конформация цепи изотактического полипропилена^{59, 60}
 Рис. 9. Структура изотактического полипропилена в α -модификации [проекция на плоскость (001)]; пунктирные линии — возможные изоморфные цепи^{59, 60}
 Рис. 10. Рентгенограммы кристаллических модификаций изотактического пропилена⁶⁵

На рис. 11 представлены два возможных способа упаковки цепей для β -модификации, предложенные Тэрнером-Джонсом и сотр.⁶⁵ Согласно этим авторам, псевдогексагональная элементарная ячейка особенно велика и содержит двенадцать спиральных цепей, объединенных в четыре триплета (отдельно правые и левые спирали). На рис. 12 представлен возможный способ упаковки для γ -модификации (b) в сравнении с α -модификацией (a), по данным тех же авторов⁶⁵. β -Модификация, обнару-

женная впервые в некоторых сферолитах^{61, 62}, была в дальнейшем получена в значительных количествах при кристаллизации полимерных образцов, расплавленных при температуре не выше 230° и быстро охлажденных ниже 130°.

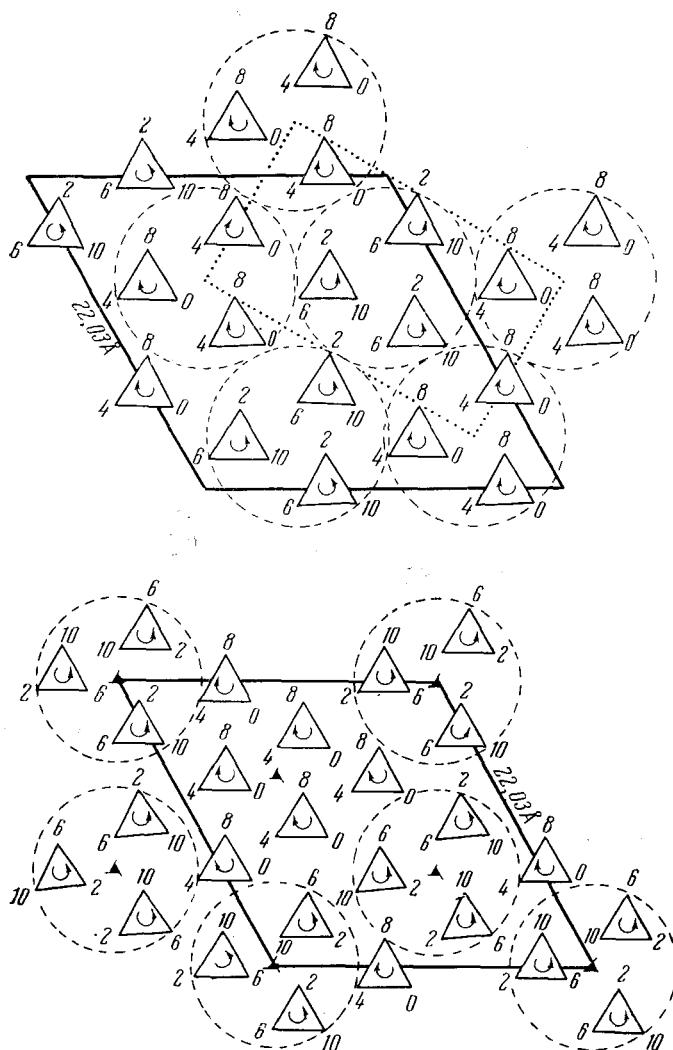


Рис. 11. Возможная упаковка спиральных цепей изотактического полипропилена в β -модификации (цифры обозначают количество метильных групп над плоскостью, перпендикулярной оси С, в С/10)⁶⁵

Однако по невыясненным причинам β -модификация образовывалась не во всех полимерных образцах⁶⁵.

γ -Модификация получается при медленном охлаждении частично стереорегулярных полимеров стереоблочного типа, как правило, имеющих сравнительно низкий молекулярный вес. Образцы обычного полипропилена высокой чистоты при охлаждении с обычными

скоростями кристаллизуются в более стабильную α -модификацию, которая является поэтому преобладавшей для изотактического полипропилена. Этот факт объясняет причину более позднего открытия полиморфизма для полипропилена.

Проявление полиморфизма у следующего полимера — изотактического полибутиена-1 более разнообразно по крайней мере с феноменологической точки зрения. Для него пока известны три полиморфных модификации, которые служили объектом исключительно интенсивного исследования в последние три года⁶⁶⁻⁹⁰.

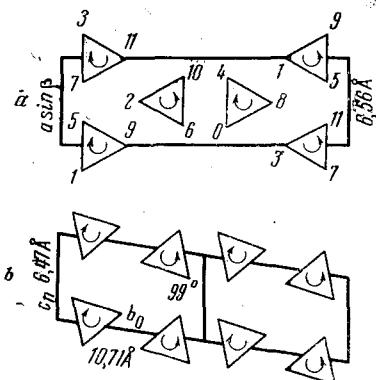


Рис. 12. Изотактический полипропилен: (a) — структура модификации α ; (b) — вероятная структура модификации γ ⁶⁶

Модиф. 1, имеющая цели в конформации тройной спирали и ромбоэдрическую элементарную ячейку, и модиф. 2 с цепями в конформации четверной спирали и тетрагональной элементарной ячейкой были открыты сразу же после того, как нами был осуществлен синтез первых изотактических полимеров, среди которых был и полибутилен-1⁶⁶⁻⁶⁸. Кристаллическая структура модиф. 1 представлена в верхней части рис. 13. Для сравнения внизу изображена структура моноклинной α -модификации изотактического полипропилена.

Структура модиф. 2 позднее была пересмотрена и для нее была установлена конформация цепи 11/3 (одиннадцать мономерных звеньев на каждые три витка)⁶⁹. Модиф. 2 получается при кристаллизации расплава полимера и переходит в модиф. 1 со скоростью, максимум которой лежит при комнатной температуре. На практике модиф. 1 получают только из модиф. 2, за исключением тех особых случаев, когда она может быть приготовлена в менее устойчивой морфологической форме путем прямой кристаллизации из раствора^{82, 83, 85}. Модиф. 1 может быть получена также из модиф. 3 в результате перехода, происходящего в твердой фазе⁸¹. Открытая позже двух первых модиф. 3⁷⁰⁻⁸¹ получается кристаллизацией из раствора, либо в сочетании с другими модификациями⁸², либо в чистом виде в соответствующих условиях^{72, 81}. Предполагают, что она имеет орторомбическую элементарную ячейку^{82, 83}. С помощью термодинамических исследований мы подтвердили⁷², что модиф. 2 и 3 находятся в монотропном взаимоотношении с модиф. 1. Однако, в то время как модиф. 3 переходит в модиф. 1 практически в интервале температур плавления, модиф. 2 легко переходит в модиф. 1 только при температурах 100° ниже точки плавления^{81, 89, 90}. Прямой переход между модиф. 2 и 3 пока еще не наблюдался.

Следующий полимер, помещенный в табл. 3 — изотактический полипентен-1, является, по-видимому, диморфным. Модиф. 2 известна с момента синтеза первых изотактических полимеров; полимерные цепи этой модификации имеют конформацию тройной спирали^{91, 92} и упакованы в моноклинную элементарную ячейку⁹². Эта модификация образуется при обычном охлаждении расплава полимера и имеет т. пл. 80°. Позднее мы установили⁹³, что при длительном выдерживании расплава полимера при температуре несколько выше 80° происходит очень медленная кристаллизация с образованием новой модификации, а именно, модиф. 1. Температура плавления этой модификации непостоянна:

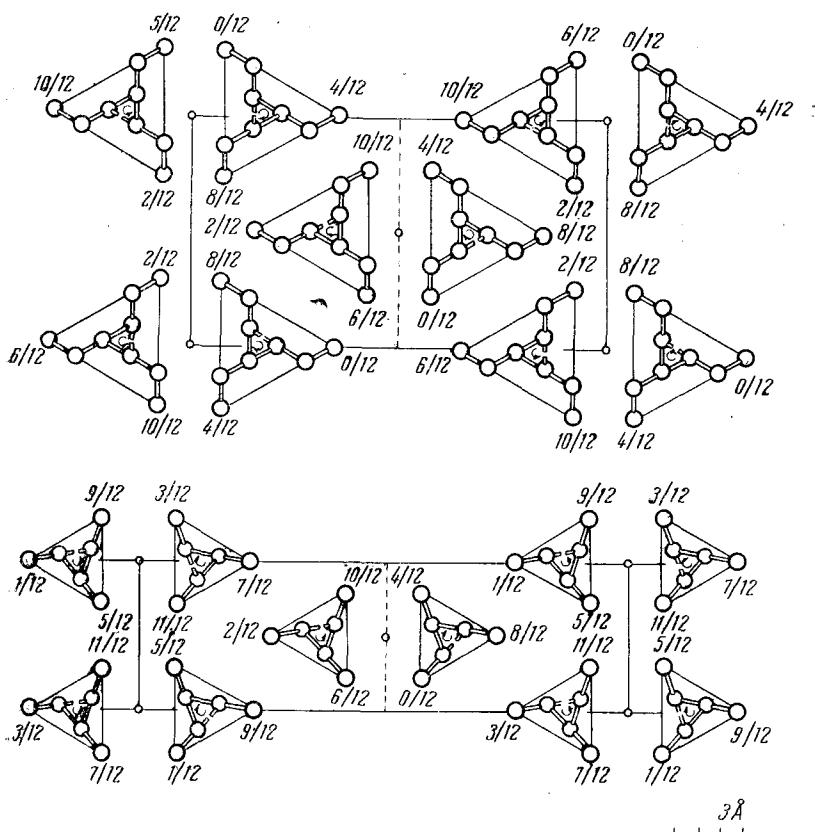
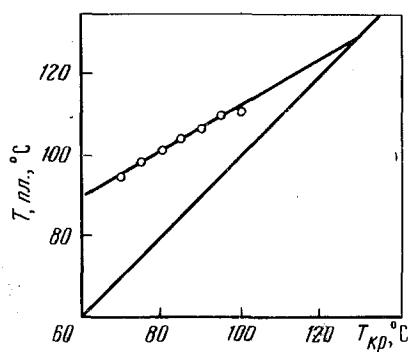


Рис. 13. Расположение цепей у изотактического полибутена-1 (вверху) и изотактического полипропилена в наиболее устойчивых полиморфных модификациях⁶⁸

Рис. 14. Зависимость температуры плавления от температуры кристаллизации для изотактического полипентена-1 в модификации I⁸⁰



(практически между 90 и 110°), и в значительной степени определяется температурой кристаллизации.

Этот факт иллюстрируется рис. 14, где представлена зависимость температуры плавления от температуры кристаллизации. Поведение этой модификации полипентена-1 заставило нас обратиться к общей идее «равновесной температуры плавления».

Этот путь привел нас^{80, 94, 95} одновременно с Хоффманом и Уиксом^{94, 95} к методу экспериментального нахождения «равновесной температуры плавления» путем экстраполяции температур плавления, быстро замеряемых при кристаллизации полимера при различных температурах (для данной полиморфной модификации равновесная температура плавления должна лежать около 130°). Позднее этот метод был применен и для других полимеров.

Модиф. 1 полипентена-1 более стабильна, так как модиф. 2 переходит в нее при соответствующей тепловой обработке и температуре чуть ниже точки плавления. Модиф. 1 имеет цепи в конформации четверной спирали, которые уложены в псевдоромбическую элементарную ячейку⁹².

Интересный случай полиморфизма, установленный для изотактических высших полиолефинов из этой же алифатической серии, был исследован в недавней работе Тэрнера-Джонса⁹⁶. Полигептен-1 кристаллизуется в двух модификациях, одна из которых образуется при растяжении, причем структура этих модификаций до сих пор еще не выяснена. Политетрадецен-1, полигексадецен-1 и полиоктадецен-1 обладают диморфизмом, причем соответствующие модификации каждого из полимеров подобны. Модиф. 1 получают путем быстрого охлаждения расплава полимера при 0°, за которым следует кристаллизация в интервале между 30° и температурой на пять градусов ниже точки плавления. Модиф. 2 может быть получена при нагревании модиф. 1 несколько ниже плавления или путем медленного охлаждения расплавленного полимера. Таким образом, модиф. 2 является более стабильной; она обладает также более высокой степенью кристалличности и имеет орторомбическую элементарную ячейку.

Для полимеров с такими длинными боковыми цепями следовало ожидать проявления некоторых стерических затруднений при образовании упорядоченной конформации главных цепей, т. е. можно было бы предположить, что кристалличность будет реализоваться лишь в ограниченной степени за счет упаковки боковых парафиновых цепей, как и в случае атактических полимеров с длинными боковыми цепями, например, полиакрилатов или полиметакрилатов высших спиртов. Тем не менее, было показано существование устойчивой упаковки, для которой характерно наличие регулярной конформации как главной, так и боковой цепей.

Структура полимеров на основе α -олефинов с числом атомов углерода 14, 16 и 18 не была установлена с достаточной точностью, однако были определены различные элементы этих структур⁹⁶.

На рис. 15 показаны две структуры, предложенные для более стабильной модиф. 2 этих полимеров. Можно видеть, что каждая полимерная цепь образует слои, которые в результате регулярной упаковки образуют истинные трехмерные кристаллы. При этом главная цепь принимает правильную конформацию четверной спирали. Эта структура модиф. 2, по существу, является орторомбической, как и в случае парафинов или полиэтилена, и можно полагать, что ее существование определяется сильной тенденцией боковых цепей к кристаллизации.

В противоположность этому в модиф. 1 боковые цепи упорядочены лишь в ограниченной степени, и в этом случае можно принять, что кристаллизация определяется спиральной формой главных цепей. Однако такая форма является менее устойчивой для этих полимеров.

Таким образом, в то время как для изотактического полипропилена, полибутена или полипентена устойчивые кристаллические модификации реализуются только на основе цепей, имеющих спиральную конформа-

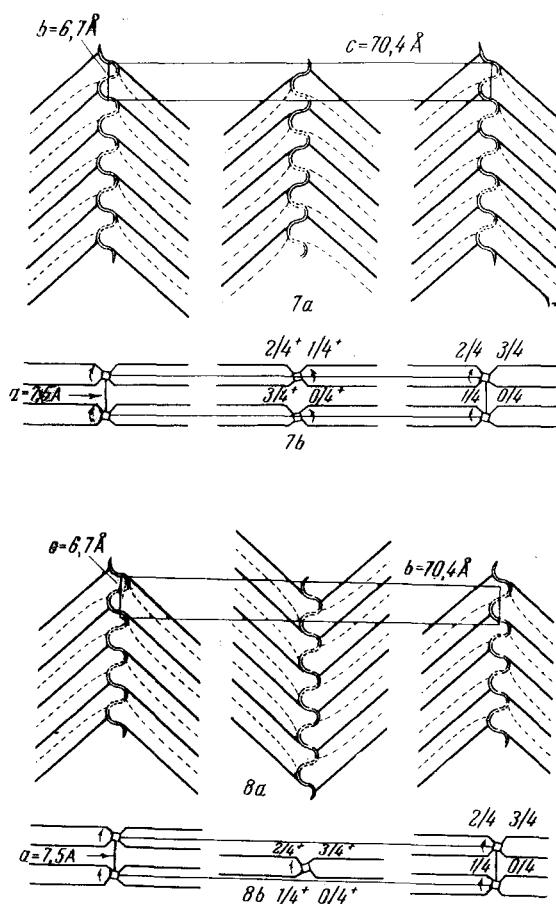


Рис. 15. Возможные типы структуры модификации 2 изотактического политетрадецина, полигексадецина и полиоктадецина⁹⁶. Наверху: «правые» и «левые» спирали; боковые цепи направлены в один и том же направлении. Внизу: спирали одного вида; боковые цепи расположены «вверх» и «вниз»

цию, для полимеров высших нормальных олефинов, за исключением промежуточных и неопределенных случаев, когда температура плавления низка, наиболее устойчивую кристаллическую решетку (орторомбического типа) образуют цепи, имеющие конформацию плоского зигзага, причем этими цепями являются не главные, а боковые цепи. Тем не менее главные цепи могут принимать подходящую спиральную конформацию, и включаются в общую структуру.

Следующим будет рассмотрен изотактический поливинилциклогексан. По данным рентгеновского исследования оказалось, что этот полимер является, по крайней мере, диморфным. Однако его кристаллическая структура подробно не исследовалась^{97, 98}. Модиф. 2 образуется при обычной кристаллизации из расплава; в противоположность этому, модиф. 1 получается при подходящих скоростях охлаждения, причем при нагревании она переходит в модиф. 2.

Интересно отметить, что модификация 2 имеет большую плотность по сравнению с аморфным полимером (при 30° эта плотность для модифи-

кации 2 равна $0,976 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; для атактического полимера $0,957 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), в то время как плотность модиф. 1 при температурах ниже 55° несколько меньше, чем у аморфного полимера (при 30° плотность полимера в модиф. 1 равна $0,951 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Подобное явление наблюдалось до настоящего времени лишь для модиф. 2 изотактического полибутена-1^{89, 90} и изотактического поли-4-метилпентена-1⁹⁹.

Изотактический поливинилциклогексан имеет, по-видимому, две модификации, для которых независимо были предложены тетрагональная¹⁰⁰ и триклиновая¹⁰¹ структуры, образованные цепями в конформациях соответственно четверной и тройной спирали. Это явление полиморфизма, однако, должно быть изучено более подробно.

Для кристаллизующегося поли-2-винилпиридина, полученного стереоспецифической полимеризацией, с помощью рентгеновского метода были установлены две модификации¹⁰², структуры которых еще не охарактеризованы.

Последним рассмотрен синдиотактический полипропилен, который является единственным синдиотактическим полиморфным полимером. Мы установили для него две модификации. Более устойчивая орторомбическая модификация была найдена еще в первых образцах этого полимера¹⁰³⁻¹⁰⁵; в этом случае цепи имеют хорошо известную конформацию двойной спирали. Лишь год¹⁰⁶ назад мы обнаружили образующуюся при холодном растяжении быстро охлажденного полимера модификацию, возможно, псевдогексагональной структуры, в которой цепи имеют плоскую зигзагообразную конформацию или близкую к ней. Эта модификация переходит в орторомбическую при нагревании, например, в течение нескольких часов при 100° .

IV. ЭНАНТИОТРОПНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Из предыдущего рассмотрения можно было сделать вывод, что случаи энантиотропии, по-видимому, весьма редки для полимеров. Это, конечно, не означает, что их число вообще незначительно, скорее это показывает, что примеров достаточно изученного полиморфизма высокомолекулярных соединений известно все еще мало.

В самом деле, систему можно классифицировать как энантиотропную или монотропную только на основании подробного термодинамического и кинетического изучения. В действительности такое исследование очень часто затруднено и, к сожалению, системы, для которых еще не доказано с определенностью наличия энантиотропности, часто объявляются монотропными.

Для установления энантиотропности достаточно доказать, что переход из одной полиморфной формы в другую имеет «термодинамический», а не «кинетический» характер. Такой переход при постоянном давлении является эндотермическим, если он вызывается повышением температуры, и экзотермическим — при понижении температуры. Он должен быть обратимым, т. е. легко протекать в обоих направлениях. В действительности очень редко превращения такого рода протекают достаточно быстро. В большинстве случаев энантиотропный переход осуществляется в более или менее широком интервале температур, лежащем выше или ниже термодинамической температуры перехода. Поэтому следует ожидать появления гистерезисной полосы, которая может привести к ошибочному выводу о монотропном переходе.

Рассмотрим некоторые экспериментальные данные, относящиеся к наиболее изученной полимерной энантиотропной системе — транстактическому полибутадиену⁴⁹⁻⁵⁵.

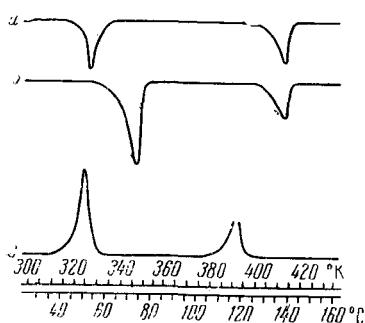


Рис. 16. Термограммы транс-стактического полибутадиена, *a* — первый и последующий ходы нагревания; *c* — охлаждение после второго хода нагревания⁵³

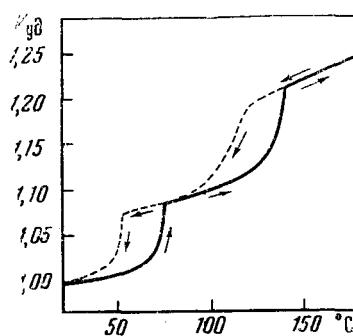


Рис. 17. Дилатометрические кривые для транс-стактического полибутадиена. Сплошная кривая — нагрев со скоростью 6°/час, пунктирная кривая — охлаждение со скоростью 4°/час⁵³

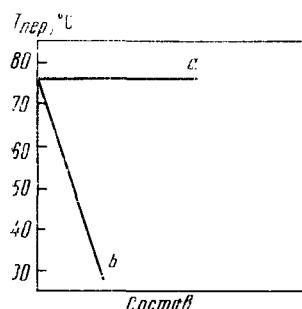


Рис. 18. Зависимость температуры энантиотропного перехода в транс-стактическом полибутадиене: *a* — для набухшего полимера; *b* — для полимера, содержащего в цепи изоморфные со-мономерные звенья другого ди-олефина

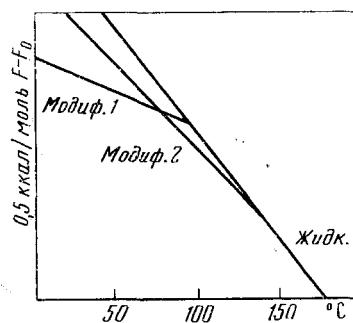


Рис. 19. Фазовая диаграмма энантиотропного полиморфизма для транс-стактического полибутадиена (по данным табл. 4)

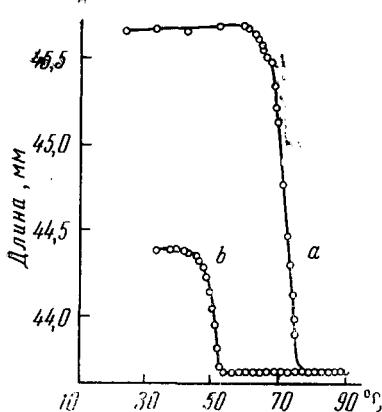


Рис. 20. Зависимость длины предварительно растянутого образца транс-стактического полибутадиена от температуры в ненагруженном состоянии; *a* — при нагревании; *b* — при последующем охлаждении^{54, 55}

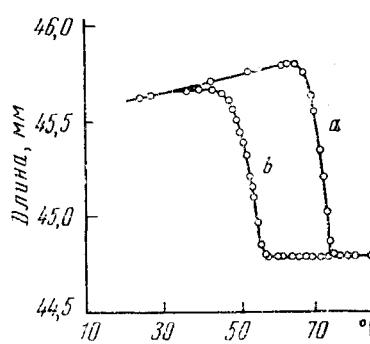


Рис. 21. Зависимость длины ориентированного образца транс-стактического полибутадиена от температуры в на-груженном состоянии; *a* — при нагревании; *b* — при последующем охлаждении

На рис. 16 представлены данные дифференциального термического анализа (калориметрия) транстактического полибутидиена⁵³. Термограмма *a* получена при первом нагревании образца полимера, не подвергавшегося предварительно тепловой обработке. Левый пик соответствует переходу модиф. 1 в модиф. 2, а правый — последующему плавлению модиф. 2. Термограмма *b* является общей для ряда повторных циклов нагревания, проведенных после первого. Термограмма *c* получена в результате кристаллизации образца при контролируемом ходе охлаждения.

ТАБЛИЦА 4

Термодинамические свойства транстактического полибутидиена

	$\Delta H_{\text{д}} \text{, кал/структурт.ед.}$	$\Delta S_{\text{д}} \text{, энтр. ед./структурт. ед.}$	$T, ^\circ\text{C}$
Плавление			
Модиф. 1	3300	8,95	96
Модиф. 2	1100	2,7	145
Переход 1→2	2200	6,3	76

модификация 1, обладающая дефектной кристаллической текстурой, в процессе первого нагревания образца превращается в хорошо закристаллизованную модификацию 2. При охлаждении модификация 2 сначала кристаллизуется, а затем экзотермически переходит в модиф. 1.

Из сравнения термограмм *b* и *c* видно, что при охлаждении процессы кристаллизации и полиморфного перехода протекают при более низких температурах, чем соответствующие им процессы при нагревании; это объясняется склонностью полимера к переохлаждению. Таким образом, полиморфный переход в данном случае является, по-существу, обратимым со всеми особенностями, присущими процессу плавления.

В тех же условиях, что и термограммы ДТА, были получены дилатометрические кривые (рис. 17)⁵³. Данные дилатометрии также подтверждают сходство обоих, рассмотренных выше, фазовых переходов и позволяют установить их «диффузный» характер.

Весьма интересны результаты, полученные при изучении полиморфных переходов в присутствии растворителя или при наличии в цепи полимера изоморфных сомономерных звеньев другого диолефина.

На рис. 18 представлены в качественной форме результаты двух типичных серий определений. Видно (верхняя прямая), что на температуру перехода (ордината) не влияет присутствие растворителя, как этого и следует ожидать для случая твердофазного перехода. Напротив, при увеличении количества изоморфных сомономерных звеньев в транстактической цепи полибутидиена наблюдается значительное понижение температуры перехода, что также находится в соответствии с ожидаемым результатом.

Нами было проведено термодинамическое рассмотрение фазовых переходов транстактического полибутидиена⁵³. Измерение депрессии температуры плавления в присутствии бензофенона или α -хлорнафталина в сочетании с данными ДТА позволило вычислить значения термодинамических величин, приведенных в табл. 4⁵³.

Можно видеть, что как энталпия, так и энтропия плавления имеют высокие значения для низкоплавкой модификации 1 и сравнительно небольшие значения для высокоплавкой модификации 2 (см. табл. 4).

Поэтому процесс полиморфного превращения при нагревании поли-

мера протекает с увеличением энталпии и значительным выигрышем в энтропии. Это хорошо согласуется с характером перестройки структуры из псевдогексональной, обладающей тесной упаковкой сравнительно жестких макромолекул (модиф. 1), в структуру с элементарной ячейкой того же типа, но имеющей меньший размер вдоль оси *c* и большие размеры по двум другим осям (модиф. 2). По-видимому, в модиф. 2 цепи приобретают свободу вращения вокруг связей между мономерными звеньями.

Значительный выигрыш в энтропии наряду с низкой энтропией плавления для высокотемпературной модиф. 2 также находится в соответствии с наблюдаемым сходством между характерными чертами процессов полиморфного перехода и плавления.

Фазовая диаграмма зависимости свободной энергии от температуры, построенная по термодинамическим данным, должна выглядеть приблизительно так, как это изображено на рис. 19. Для простоты функции имеют вид прямых линий. Линии, относящиеся к твердой фазе, характеризуют наиболее совершенные кристаллические образования, присутствующие в полимерных образцах. Точки пересечений прямых линий представляют собой температуры основных переходов, как это принято при термодинамическом рассмотрении твердого состояния полимеров.

Интересно отметить, что из найденных термодинамических и дилатометрических данных можно рассчитать с помощью уравнения Клайпера — Клаузиуса значение производной давления по температуре для полиморфного превращения. Величина dp/dt оказалась равной 60 атм/°К, что совершенно точно соответствует значению, полученному по правилу Бриджмена¹⁰⁷ для ряда полиморфных превращений низкомолекулярных соединений.

Энантиотропный переход в транстактическом полибутадиене был изучен также при исследовании механических свойств ориентированных образцов полимера^{54, 55}.

Если узкую полоску полимера в модиф. 1 ориентировать растяжением и затем нагреть без приложения нагрузки, то эта полоска сократится за счет энантиотропного перехода. Такой процесс представлен на рис. 20. При охлаждении образца длина увеличивается вследствие перехода модиф. 2 обратно в модиф. 1, однако первоначальная ориентация утрачивается. Если проводить этот же эксперимент при соответствующей нагрузке (рис. 21), то первоначальная длина может быть полностью восстановлена и переход окажется обратимым, без гистерезисного цикла. Это означает, по крайней мере в принципе, что рассматриваемый полимер мог бы быть использован в качестве рабочего вещества в тепловой машине, приспособленной для превращения тепла в механическую работу за счет использования полиморфного перехода.

V. МОНОТРОПНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Монотропные полимерные системы встречаются, по-видимому, чаще, чем энантиотропные. Однако только в двух случаях, а именно — гуттаперчи и изотактического полибутена-1, термодинамический анализ подтвердил, что эти системы действительно монотропны.

Полиморфизм полибутена-1 в последние три или четыре года изучают особенно интенсивно. По меньшей мере 35 авторов занимались этим вопросом^{66—90}, который, как оказалось, имеет не только теоретическое, но и практическое значение.

Мы приведем здесь основные результаты наших исследований этой системы, находящиеся в хорошем соответствии с данными других авторов.

Напомним, что три модификации полибутина-1 могут быть получены следующим образом: модиф. 2 — кристаллизацией из расплава; модиф. 1 — в результате перехода модиф. 2 или 3; модиф. 3 — кристаллизацией полимера из растворов. Получаемая этим способом модиф. 2 обычно имеет сферолитную или дендритную морфологическую текстуру⁷³⁻⁷⁵; в отличие от этого модиф. 3 до сих пор получена лишь в виде ламеллярных кристаллов или монокристаллов, так как лучше всего она образуется из разбавленных растворов.

Превращение модиф. 2 и 3 в модиф. 1 происходит в твердой фазе с сохранением морфологической текстуры, поэтому модиф. 1 была получена как в виде сферолитов и дендритов, так и в виде ламеллярных кри-

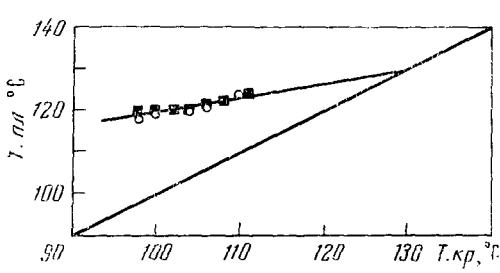


Рис. 22.

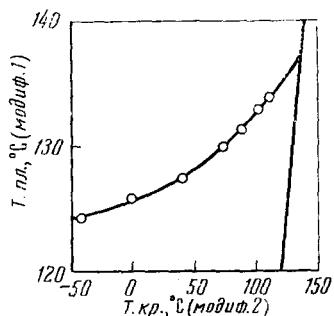


Рис. 23.

Рис. 22. Зависимость температуры плавления от температуры кристаллизации для изотактического полибутина-1 в модиф. 2⁸⁰

Рис. 23. Взаимосвязь между температурой плавления полибутина-1 в модиф. 1 и температурой кристаллизации модиф. 2, из которой модиф. 1 была получена в результате полиморфного превращения при 40°⁸⁰

сталлитов и монокристаллов. В некотором смысле, модиф. 1 вообще является псевдоморфной, по крайней мере по внешним микроскопическим признакам.

Исходя из растворов полимера, Миллер и Холланд в результате соответствующей термообработки и разделения отдельных морфологических образований получили все три модификации в ламеллярной форме и в виде монокристаллов^{82, 83}.

Проведенное морфологическое рассмотрение важно, поскольку помогает понять, почему морфологическая текстура модиф. 1 и 2 сравнительно устойчива, а модиф. 3 — термодинамически несовершенна.

На основании вышеизложенного, мы смогли вычислить равновесную температуру плавления модиф. 1 и 2 путем экстраполяции зависимости температуры плавления от температуры кристаллизации⁸⁰. Было найдено, что для модиф. 2 равновесная температура плавления составляет ~130° (рис. 22). На рис. 23 та же операция проделана для модиф. 1. На оси абсцисс отложены температуры кристаллизации исходной модиф. 2, которая затем была переведена в модиф. 1 при постоянной температуре, равной 40°. Морфологическая память, которой обладает модиф. 1, позволяет проводить экстраполяцию. Равновесная температура плавления модиф. 1, определенная таким способом, равна 138°.

Основываясь на измерениях понижения температуры плавления в присутствии разбавителей, мы провели подробный термодинамический анализ, который позволил сделать вывод о том, что эта система монотропна по отношению к модиф. 1⁷². Оказалось, что теплоты плавления имеют

примерно одно и то же значение для всех трех полиморфных форм ($\sim 1,5$ ккал/моль с различной степенью точности для разных модификаций). Для модиф. 2 в силу экспериментальных затруднений теплота плавления была определена приблизительно, однако на основании более глубокого кинетического изучения переходов между парами модификаций можно прийти к заключению, что рассмотренная в работе⁷² модиф. 2, которая, кстати, не подвергалась рентгеновскому исследованию, является на самом деле дефектной модиф. 1. По полученным нами впоследствии калориметрическим данным¹⁰⁸ теплота плавления модиф. 2 составляла ~ 1 ккал/моль, что находится в удовлетворительном соответствии со значениями, опубликованными в то же время другими авторами^{84, 86, 87}.

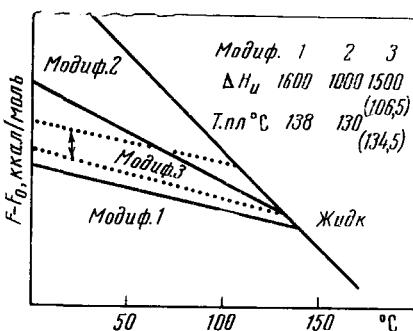


Рис. 24.

Рис. 24. Свободная энергия как функция фазового состояния для изотактического полибутина-1^{70, 80}

Рис. 25. Дилатометрическая кривая для образца изотактического полибутина-1 в модиф. 3, нагретого медленно до 111° (каждый замер через 12 часов) — и затем быстро до 140° (2°/15 мин)⁸¹

Результаты термодинамических исследований обобщены на рис. 24, представляющем собой фазовую диаграмму зависимости свободной энергии от температуры.

По-видимому, является очевидным существование монотропной связи между модиф. 2 и 1. Также достаточно очевидна монотропная зависимость модиф. 3 и 1. Напротив, не ясно взаимоотношение между двумя метастабильными модиф. 2 и 3, главным образом вследствие неопределенности равновесной температуры плавления модиф. 3. Свободная энергия для модиф. 3 изображена на рис. 24 двумя пунктирными линиями: верхняя линия получена экспериментально для модиф. 3 с дефектной морфологической текстурой, нижняя пунктирная прямая — гипотетическая линия, проведенная по аналогии с тем, что известно для модиф. 1. В самом деле, модиф. 1, полученная при твердофазном превращении дефектной модиф. 3, плавится около 110°, что приблизительно на 28° ниже равновесной температуры плавления. Перенеся эту разницу температур на модиф. 3, мы нашли, что наиболее вероятное значение равновесной температуры плавления этой модификации соответствует приблизительно 134°. Можно видеть, что установленная таким образом полоса значений свободной энергии допускает существование как энантиотропной, так и монотропной взаимосвязи между метастабильными модиф. 2 и 3. Однако прямой переход между этими двумя модификациями до сих пор экспериментально не наблюдался.

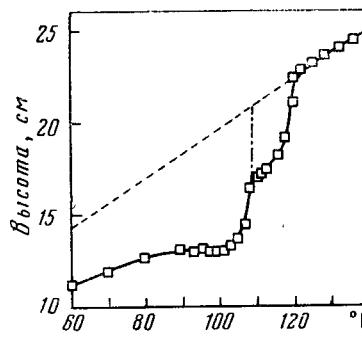


Рис. 25.

Для полибутена-1 описано интересное явление инверсии термодинамической устойчивости, которое мы рассмотрим подробней. Остановимся сначала на кинетике перехода, протекающего при нагревании модиф. 3⁸¹.

По данным дилатометрии (рис. 25), при медленном нагревании модиф. 3 в интервале температур плавления переходит в другую модификацию, обладающую большей плотностью. Новая модификация плавится при 110°, в свою очередь переходя в полиморфную форму с т. пл. чуть выше 120°.

На рис. 26 представлены рентгенограммы, полученные на различных стадиях нагревания образца изотактического полибутена в мо-

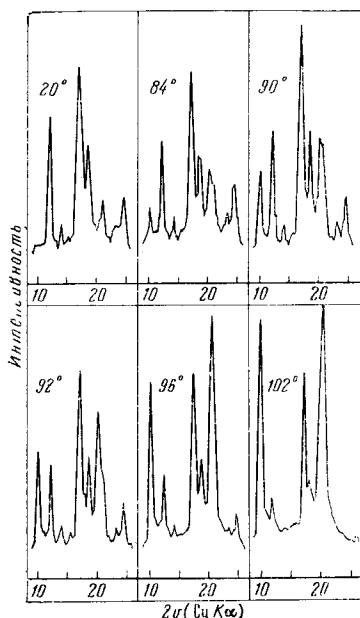


Рис. 26.

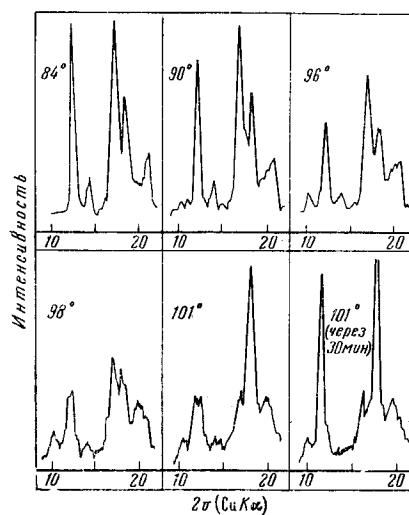


Рис. 27.

Рис. 26. Рентгенограммы, полученные при переходе модиф. 3 изотактического полибутена-1 в модиф. I при медленном нагревании до 102°⁸¹

Рис. 27. Рентгенограммы модификации 3 полибутена-1 в процессе быстрого нагревания⁸¹

диф. 3. Можно видеть, что перед плавлением модиф. 3 постепенно переходит в модиф. 1; при этом модиф. 2 не образуется. В этих условиях полиморфный переход происходит в твердой фазе.

Изучение модиф. 3 в аналогичных условиях, но при быстром нагревании привело к другим результатам. Оказалось (рис. 27), что в этом случае время нагревания образца недостаточно для перехода модиф. 3 в модиф. 1; как следствие этого при плавлении образуется модиф. 2, обладающая высокой степенью кристалличности. Этот опыт подтверждает то обстоятельство, что модиф. 2 образуется кристаллизацией из расплавов других полиморфных форм и удачно дополняется данными дифференциального термического анализа, сообщенными Гиацинтовым, Скотландом и Майлсом⁷⁸. На термограмме (рис. 28) ясно виден экзотермический пик между двумя эндотермическими пиками, соответствующими плавлению модиф. 3 и 2. Это свидетельствует о том, что модиф. 3

действительно переходит в модиф. 2 через промежуточную жидкую фазу.

Таким образом, инверсия термодинамической стабильности проявляется в том, что при медленном нагревании модиф. 3 образуется модиф. 1, имеющая существенно более низкую температуру плавления (всего 110°), чем обычная модиф. 2. Очевидно, морфологическая текстура модиф. 1 в этом случае настолько дефектна, что величина ее свободной энергии оказывается заметно больше той, которой обладает модиф. 2.

Нами⁹⁰ были получены интересные количественные кинетические данные, относящиеся к процессу полиморфного превращения модиф. 2 в модиф. 1. Однако, прежде чем перейти к ним, полезно для сравнения рассмотреть кинетику процесса кристаллизации модиф. 2 из расплава⁹⁰.

На рис. 29 представлены дилатометрические изотермы, характеризующие процесс образования модиф. 2 из расплава при различных температурах кристаллизации. Ход этих кривых хорошо описывается уравнением Аврами с величиной экспонента 3,1, что находится в полном соответствии с результатами надежных кинетических измерений для других кристаллизующихся полимеров.

На рис. 30 приведены дилатометрические изотермы, относящиеся к

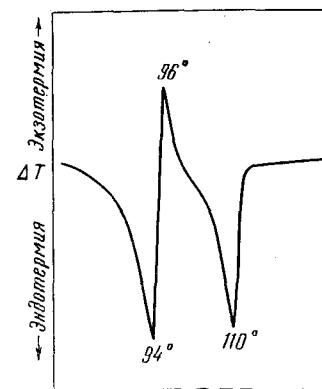


Рис. 28. Термограмма (ДТА) процесса плавления модиф. 3 полибутина-1 и последующего образования модиф. 2⁹⁰

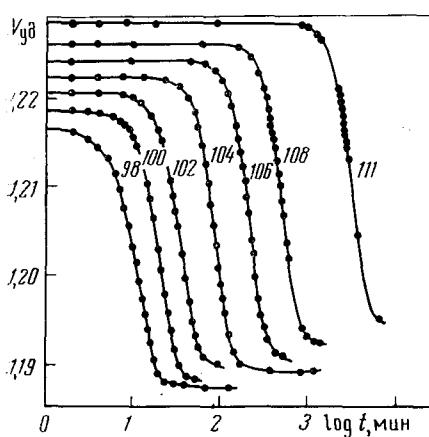


Рис. 29. Дилатометрические изотермы кристаллизации изотактического полибутина-1 в модиф. 2⁹⁰

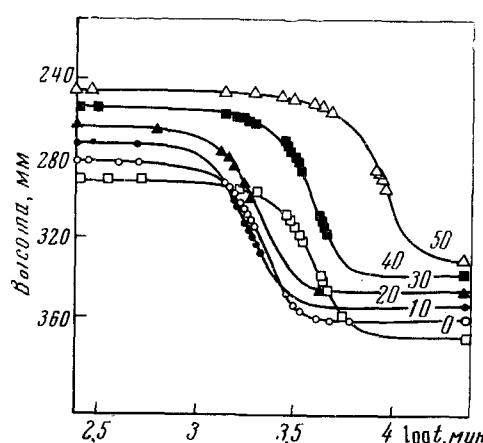


Рис. 30. Дилатометрические изотермы твердофазного перехода модиф. 2 в модиф. 1 для изотактического полибутина-1⁹⁰

полиморфному превращению модиф. 2 в модиф. 1, при различных температурах⁹⁰. Исходный образец был получен кристаллизацией из расплава при 102°. Оказалось, что ход этих кривых подчиняется уравнению Аврами, в котором величина экспонента составляет 3,3. Это свидетельствует о том, что основные закономерности процессов полиморфного перехода и кристаллизации из расплава одни и те же, позволяет для объяснения механизма твердофазного полиморфного перехода восполь-

зоваться моделью, выбранной при выводе уравнения Аврами. Таким образом, можно принять, что вначале происходит образование зародышей новой фазы (модиф. 1), за которыми следует их рост в родительской фазе за счет последней.

Зависимость полупериодов этого перехода от температуры изображена на рис. 31, из которого видно, что с наибольшей скоростью переход

протекает практически при комнатной температуре. Было установлено, что значение минимального полупериода, перехода и соответствующая ему температура могут несколько изменяться в зависимости от чи-

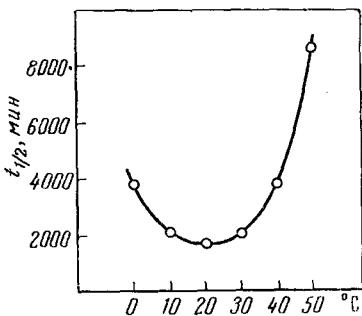


Рис. 31. Полупериоды полиморфного перехода модиф. 2 изотактического полибутилена-1 в модиф. 1 как функция температуры перехода⁹⁰

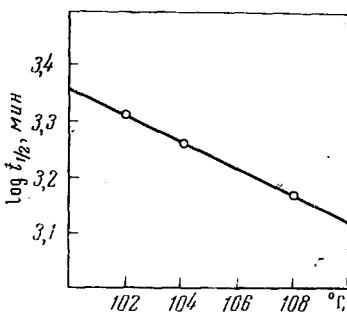


Рис. 33. Зависимость полупериодов полиморфного превращения модиф. 2 изотактического полибутилена-1 в модиф. 1 при 30° от температуры кристаллизации модиф. 2⁹⁰

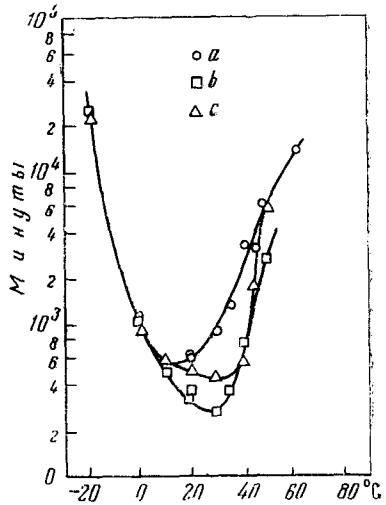


Рис. 32. Зависимость времени достижения заданной дилатометрической контракции изотактического полибутилена-1 в модиф. 2 (переход в модиф. 1 от температуры). *a* — исходный образец; *b* — образец с добавкой 5 вес. % изотактического полипропилена; *c* — образец с добавкой 5 вес. % стеариновой кислоты⁷¹

стоты образца. Например, Бур и Митчелл⁷¹ нашли небольшое уменьшение этой величины и некоторое повышение соответствующей температуры при внесении в полимер малых количеств другого подходящего кристаллического вещества (например, изотактического полипропилена или стеариновой кислоты), как это видно из рис. 32. Они же установили⁷⁶ влияние толщины пленочных образцов; помимо этого, Клампitt и Хьюз наблюдали различие между образцами, содержащими различное количество золы⁸⁷.

Нами была найдена четкая зависимость скорости упомянутого перехода от температуры, при которой закристаллизована модиф. 2⁹⁰. На рис. 33 это проиллюстрировано для случая перехода, осуществляемого при 30°. Полупериоды перехода имеют меньшие значения при более высоких температурах кристаллизации или, другими словами, чем совершеннее морфологическая текстура, тем легче переход. Этот факт хорошо согласуется с явлением, наблюдаемым для некоторых низкомолекулярных соединений

и заключающееся в том, что мелкокристаллическая форма данной полиморфной модификации при хранении оказывается кинетически более устойчивой по сравнению с крупнокристаллической.

Для изотактического полибутилена-1 мы наблюдали необычное явление, обусловленное полиморфизмом и заключающееся в существовании дилатометрического изофазного перехода в модиф. 2 при температуре $\sim 65^\circ$ ^{89, 90}. На рис. 34 приведены дилатометрические кривые всех трех полиморфных модификаций; наличие точки перегиба на кривой, характерное для изофазных переходов, отмечено только для модиф. 2.

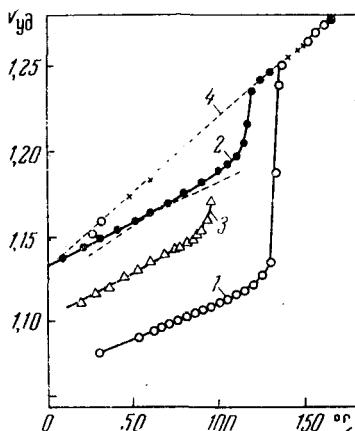


Рис. 34

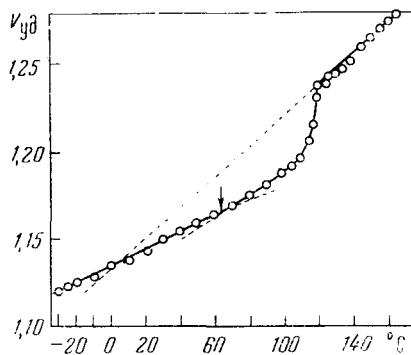


Рис. 35

Рис. 34. Дилатометрические кривые, полученные для изотактического полибутилена-1 (кривые 1, 2, 3 — модиф. 1, 2, 3; кривая 4 — атактический полимер)⁸⁹

Рис. 35. Дилатометрическая кривая для изотактического полибутилена-1 в модиф. 2⁸⁹

Резкое изменение коэффициента расширения модиф. 2 при 65° хорошо видно на рис. 35. Это изменение таково, что при низкой температуре (около 5°) плотность рассматриваемой модификации становится меньше той, которой может обладать аморфный или атактический полимер.

Изофазный переход особенно интересен в том отношении, что он связан не как обычно с аморфной частью, а с кристаллической структурой полимера, находящегося в модиф. 2. В настоящее время природа такого перехода неясна. Можно заметить некоторую аналогию с нестоль ярко выраженным изменениями, происходящими в полиэтилене при температуре около 90° ¹⁰⁹.

В известной степени с изофазным переходом модиф. 2 может быть связан тот факт, что перевод этой модификации в модиф. 1 осуществляется в интервале температур, лежащих намного ниже и температур плавления обеих модификаций, и термодинамической температуры полиморфного перехода. В общем же случае монотропное превращение легко происходит только вблизи от температуры плавления менее стабильной полиморфной формы.

В этом смысле типичным монотропным переходом является, например, переход модиф. 3 в модиф. 1 для изотактического полибутилена-1 (рис. 26), или переход, обнаруженный дилатометрически в изотактическом полипентене-1⁹³ (рис. 36 правая часть). Эти превращения происходят в интервале температур плавления низкоплавкой модификации;

после однократного плавления высокоплавкая модификация частично сохраняется.

Другая интересная особенность макромолекулярного полиморфизма продемонстрирована на рис. 36: полиморфный переход наблюдается только в низкомолекулярном образце (правая часть) и не обнаруживается в образце очень высокого молекулярного веса (левая часть).

Более общим интересным выводом из этого факта является то обстоятельство, что в процессе полиморфных превращений высокополиме-

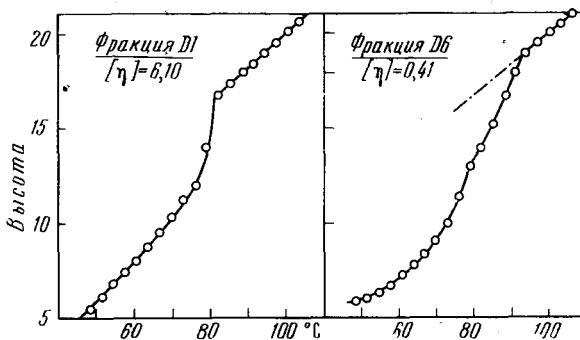


Рис. 36. Дилатометрические кривые для двух фракций различного молекулярного веса изотактического полипропилен-1 в модиф. 2 (быстрый нагрев)⁹³

ров вероятность существования метастабильных состояний увеличивается при увеличении молекулярного веса. Это приводит к тому, что полиморфный переход, будучи термодинамически возможным, на практике может оказаться кинетически не эффективным. С другой стороны, это положение находится в согласии с нашими общими представлениями в области релаксационных процессов и специфики физического поведения высокомолекулярных веществ.

VI. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПРЕДСКАЗАНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ ПОЛИМОРФИЗМА

Любое предсказание возможности существования полиморфизма должно, в общем случае, основываться на теории кристаллической стабильности.

Известно, что стабильность кристаллов инертных газов, как и простых ионных кристаллов (в особенности галогенидов щелочных металлов) была весьма подробно рассмотрена с точки зрения взаимодействий между парами атомов или ионов и их геометрического расположения, соответствующего минимуму энергии кристаллической решетки.

Для металлов подобный анализ был проведен в рамках теории «электронного газа»¹¹⁰. Другой подход к этой проблеме основан на теории металлической связи Полинга¹¹¹.

Однако рассчитанные энергетические отличия структур в некоторых случаях очень малы и не позволяют сделать определенных выводов относительно их устойчивости. Большой вклад в решение этой проблемы внес Янсен, выдвинувший концепцию тройных взаимодействий¹¹²⁻¹¹⁶.

При исследовании кристаллов инертных газов и полиморфизма галогенидов щелочных металлов было показано, что учет одновременных взаимодействий между триплетами атомов или ионов в значительной степени устраняет несоответствия, существующие между экспериментом и выводами прежних теорий.

Проблема полиморфизма высокомолекулярных соединений является частью более общего вопроса об оптимальной кристаллической организации, адекватной известной химической структуре (реальной или гипотетической) данного полимера.

Однако априорное предвидение типа упаковки данных макромолекул представляет собой трудную задачу, даже если принять, что макромолекулы уже имеют регулярную конформацию. В настоящее время совершенство упаковки можно оценить лишь эмпирически, исходя из требований наиболее выгодного заполнения пространства и допустимых расстояний между атомами или группами атомов.

Напротив, легче подвергнуть теоретической обработке случай, когда полимерная цепь в регулярной конформации полностью охарактеризована с точки зрения ее химической структуры и геометрии (длины связей, валентные углы и т. п.).

Некоторые авторы попытались применить в этом направлении другие подходы. Бунн^{5, 117} впервые использовал критерий геометрических ограничений, налагаемых конфигурацией молекулы, для отбора кристаллических структур, а также применил энергетический критерий в виде так называемого «принципа ступенчатых (staggered) связей». Фордхэм¹¹⁸, а также Шиманоучи и Тасуми¹¹⁹ при выборе возможных конформаций цепей учитывали ограничения, вызываемые электростатическими и стерическими факторами.

Очень интересный подход предложили Натта, Коррадини и Ганис^{120, 121} и Ликвори с сотр.^{122–124}, основанный на двух постулатах. Первый постулат заключается в том, что все структурные единицы цепи находятся в эквивалентных положениях по отношению к ее оси. Это так называемый «постулат эквивалентности». Другими словами, допускается, что любое звено может быть перенесено на место другого вдоль цепи посредством соответствующей операции симметрии, например, вращением или прямолинейным перемещением относительно оси цепи.

Второй постулат состоит в том, что регулярная конформация, которую принимает цепь в кристаллической решетке, должна соответствовать тому же энергетическому минимуму, что и для изолированной цепи, на которую не влияют никакие внешние силы. Это так называемый, «постулат минимальной энергии», который, по-существу, допускает, что влияние упаковки на стабильность цепной конформации должно быть ничтожным.

С помощью этих постулатов, а также принимая во внимание вандер-ваальсовское отталкивание между атомами, разделенными друг от друга несколькими связями (до четырех), можно вычислить внутреннюю энергию цепи как функцию, например, внутренних поворотных углов, которые характеризуют конформацию каждого звена цепи.

На рис. 37 представлена энергетическая контурная карта, полученная упомянутым способом, для изотактического полипропилена: здесь два угла вращения являются переменными величинами¹²¹. Интересно отметить, что существуют два минимума, для которых углы вращения соответствуют левой и правой спиральной конформациям. Спиральная симметрия является, по-видимому, симметрией тройной спирали.

При рассмотрении полиморфизма мы видели, что действительно все три модификации изотактического полипропилена образованы цепями в конформации тройной спирали, и отличаются только типом упаковки (что не учитывается этой теорией).

На рис. 38 приведены результаты аналогичного расчета для синдиотактического полипропилена^{120, 121}. Здесь имеются три различных минимума: два из них снова соответствуют левым и правым спиральям; тре-

тий — плоской зигзагообразной конформации. Действительно, как мы уже видели, для этого полимера открыты две полиморфных модификации, которые имеют конформации соответственно двойной спирали и плоского зигзага.

Недавно Фурукава и сотр.¹²⁵ подсчитали энергию различным образом спирализованных цепей изотактического полибутилена-1 и указали на предпочтительность спиральных триад, что и было установлено для более стабильной модификации полибутилена-1.

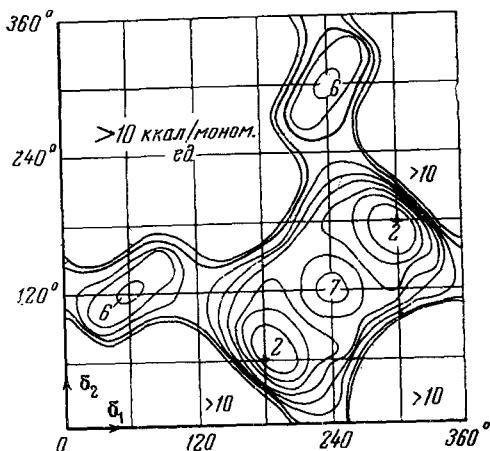


Рис. 37. Внутренняя энергия цепи изотактического полипропилена для различных аксиальных конформаций как функция двух внутренних углов вращения δ_1 , δ_2

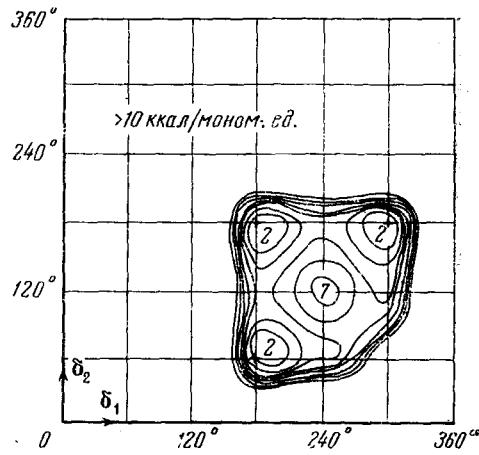


Рис. 38. Внутренняя энергия цепи синдиотактического полипропилена для различных аксиальных конформаций как функция двух внутренних углов вращения δ_1 , δ_2

Конечно, не все положения этой теории в действительности удовлетворяются, и следует ожидать некоторых отклонений при более детальном изучении вопроса. Например, «постулат эквивалентности», выполняется не всегда, хотя он и часто соблюдается. Точно так же как химически идентичные молекулы иногда занимают неэквивалентные положения в кристаллах, идентичные структурные единицы в полимерных молекулах могут занимать неэквивалентные положения.

Упомянутое явление в настоящее время обсуждается для кристаллической структуры полидиметилкетена³⁰⁻³². Аналогично этому «постулат минимальной энергии» может оказаться недейственным в том случае, когда специфические межмолекулярные силы искажают первоначальные конформации макромолекул (полярные группы, водородные связи и т. п.)

Известно, что вопрос о конформациях полипептидных цепей, не рассматриваемый в этом обзоре, является более сложным в этом отношении. Несмотря на эти трудности, следует признать приведенный метод анализа весьма полезным при рассмотрении многих простых случаев из области синтетических полимеров.

На основании всех экспериментальных данных, обсужденных в предыдущих разделах, можно сделать вывод, что полиморфизм высокомолекулярных соединений может вызываться как различием в упаковке цепей одинаковой конформации, так и их разными конформациями. Ясно, что конформационный анализ может решить проблемы, относящиеся лишь к конформационному полиморфизму.

Тем не менее, следует заметить, что если теоретически определены несколько минимумов потенциальной энергии, то можно достаточно четко предсказать различие конформаций цепей; если же найдены минимумы, относящиеся только к спиралям, как, например, минимумы, соответствующие двум энантиоморфным спиральным конформациям, то в этом случае неточности как теоретического характера, так и расчетов могут вызывать некоторую неопределенность относительно истинной симметрии спирали. Совсем недавно было отмечено¹²⁶, что спирали 3/1, 7/2 или 11/3 имеют настолько малые различия в величинах внутренних углов вращения, что, очевидно, все они характеризуются одним и тем же потенциальным минимумом.

Хотя необходимость дальнейшего совершенствования этой теории не вызывает сомнений, можно отметить, что попытки теоретического предсказания существования полиморфизма высокомолекулярных соединений уже дали весьма обнадеживающие результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. McCrone, *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. 11, Chap. 8. Interscience, N. Y., 1965.
2. См., напр., L. Deffet, *Repertoire des Composes Organiques Polymorphes*, De Soer, Liege, 1942.
3. H. Hopff, G. von Susich, *Kautschuk*, **6**, 234 (1930).
4. E. A. Hauser, G. von Susich, Там же, **7**, 120, 125, 145 (1931).
5. C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc. A., **180**, 40 (1942); *Rubb. Chem. Technol.*, **15**, 709 (1942).
6. C. S. Fuller, C. L. Erickson, J. Am. Chem. Soc., **59**, 344 (1937).
7. C. S. Fuller, J. Frosch, N. R. Pare, Там же, **64**, 154 (1942).
8. C. W. Bunn, E. V. Garner, Proc. Roy. Soc. A., **189**, 39 (1947).
9. См., напр., W. T. Astbury, H. J. Woods, *Phil. Trans. A*, **232**, 336 (1933).
10. W. T. Astbury, *Chem. & Ind.*, **60**, 41, 491 (1941).
11. См., напр., A. Ciferri, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 562 (1963).
12. C. W. Bunn, Там же, **35**, 482 (1939).
13. P. W. Teare, D. R. Holmes, *J. Polymer Sci.*, **24**, 496 (1957).
14. W. D. Niegisch, P. R. Swan, *J. appl. Phys.*, **31**, 1906 (1960).
15. A. Turner-Jones, *J. Polymer Sci.*, **S**, **62**, 53 (1962).
16. S. S. Pollack, W. H. Robinson, R. Chiang, P. J. Flory, *J. appl. Phys.*, **33**, 237 (1962).
17. J. G. Fatou, C. H. Baker, L. Mandelkern, *Polymer*, **6**, 243 (1965).
18. K. Fujii, T. Mochizuki, S. Imoto, J. Okida, M. Matsumoto, *Makromol. Chem.*, **51**, 225 (1962).
19. K. Tanaka, T. Seto, T. Naga, *Progr. Polym. Phys. Japan*, **6**, 292 (1963); *J. phys. Soc. Japan*, **17**, 873 (1962).
20. H. Kihio, A. Peterlin, P. H. Geil, *J. Polymer. Sci.*, **B**, **3**, 157 (1965); *J. appl. Phys.*, **35**, 1599 (1964).
21. См., напр., E. S. Clark, L. T. Muus, *Ztschr. Kristallogr.*, **117**, 119 (1962).
22. См., напр., H. Tadokoro, T. Yasumoto, S. Murahashi, I. Nitta, *J. Polymer Sci.*, **44**, 266 (1960).
23. G. A. Carazzolo, Там же, **A**, **1**, 1573 (1963).
24. G. A. Carazzolo and H. Mammi, Там же, **A**, **1**, 1965 (1963).
25. V. Zamboni, G. Zerbini, Там же, **C**, **7**, 153 (1964).
26. L. Mortillaro, L. Credali, M. Mammi, G. Valente, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 807.
27. L. Mortillaro, L. Credali, M. Russo, C. de Checchi, *J. Polymer Sci.*, **B**, **3**, 581 (1965).
28. G. Carazzolo, M. Mammi, Paper presented to Intern. Symposium of Macromolecular Chem., Prague, August, 1965.
29. G. Carazzolo, G. Valente, *J. Polym. Sci. A3*, 4013 (1965).
30. G. Pregaglia, M. Peraldo, M. Binaghi, *Gazz. chim. ital.*, **92**, 488 (1962).
31. P. Ganis, P. A. Temussi, *Ric. sci.* (Paper presented to the Sections Meeting of the Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole' of C. N. R. Varennna, September, 1964).
32. I. W. Bassi, P. Ganis, P. A. Temussi, Paper presented to Intern. Symposium of Macromolecular Chem., Prague, August, 1965.
33. G. Natta, G. Allegra, I. W. Bassi, E. Torti, R. C. Accad. Lincei (в печати).

34. G. Natta, I. W. Bassi, G. Allegra, Там же, **31**, 350 (1961).
35. L. Becker, Plaste und Kautschuk, **8**, 557 (1961).
36. C. W. Bunn, Nature, **161**, 929 (1948).
37. C. J. Brown, A. C. Farthing, J. Chem. Soc., **1953**, 3270.
38. M. H. Kaufman, H. F. Mark, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci, **13**, 3 (1954).
39. A. Okada, K. Hutinio, Chem. high Polym., **7**, 122 (1950).
40. A. Ueda, T. Kimura, Там же, **15**, 243 (1958).
41. M. Tsuruta, H. Arimoto, I. Ishibashi, Kobunshi Kagaku, **15**, 619 (1958).
42. Y. Kinoshita, Makromol. Chem., **33**, 1, 21 (1959).
43. M. Ogawa, T. Ota, O. Yoshizaki, E. Nagai, J. Polymer Sci., **B1**, 57 (1963).
44. H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, Y. Chatani, Там же, **A3**, 317 (1965).
45. См., напр., T. Sasaki, Там же, **B3**, 557 (1965).
46. D. Fisher, Proc. phys. Soc. B, **66**, 7 (1953).
47. G. Natta, P. Corradini, L. Porri, R. C. Accad. Lincei, **20**, 728 (1956).
48. L. Mandelkern, F. A. Quinn, D. E. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **78**, 926 (1956).
49. G. Natta, P. Corradini, L. Porri, R. C. Accad. Lincei, **20**, 728 (1956).
50. G. Natta, P. Corradini, L. Porri, D. Morego, Chim. e Ind., **40**, 362 (1958).
51. G. Natta, P. Corradini, Nuovo Cim. Suppl., **15**, 9 (1960).
52. G. Natta, G. Moraglio, Rubber Plastics Age, **44**, 42 (1963).
53. G. Moraglio, G. Polizzotti and F. Danusso, Eur. Polym. J., **1**, 183 (1965).
54. G. Natta, M. Pegoraro, P. Cremonesi, A. Pavan, Chim. e Ind., **47**, 716 (1965).
55. G. Natta, M. Pegoraro, P. Cremonesi, Там же, **47**, 722 (1965).
56. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Angew. Chem., **76**, 765 (1964); Angew. Chem. Intern. Ed., **3**, 723 (1964).
57. G. Natta, I. W. Bassi, R. C. Accad. Lincei, **38**, 315 (1965).
58. G. Natta, I. W. Bassi, Paper presented to Intern. Symposium of Macromolecular Chem., Prague, August, 1965.
59. G. Natta, P. Corradini, M. Cesari, R. C. Accad. Lincei, **21**, 365 (1965).
60. G. Natta, P. Corradini, Nuovo Cim. Suppl., **15**, 40 (1960).
61. H. D. Keith, F. J. Padden, N. M. Walter, H. W. Wyckoff, J. appl. Phys., **30**, 1485 (1959).
62. H. Sobue, Y. Tabata, J. Polymer Sci., **39**, 427 (1959).
63. P. H. Geil, J. appl. Phys., **33**, 642 (1962).
64. E. J. Addink, J. Beintema, J. Polymer, **2**, 185 (1961).
65. A. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, Makromol. Chem., **75**, 134 (1964).
66. G. Natta, P. Pino, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1708 (1955).
67. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, R. C. Accad. Lincei, **19**, 404 (1955).
68. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, Makromol. Chem., **21**, 240 (1956); Nuovo Cim. Suppl., **15**, 52 (1960).
69. A. Turner-Jones, J. Polymer Sci., **B1**, 455 (1963).
70. R. Zannetti, P. Manaresi, G. C. Buzzoni, Chim. e Ind., **43**, 735 (1961).
71. J. Boor, J. C. Mitchell, J. Polymer Sci., **62**, 174 (1962).
72. F. Danusso, G. Gianotti, Makromol. Chem., **61**, 139 (1963).
73. G. Polizzotti, Makromol. Chem., **61**, 139 (1963); Mater. plast., **29**, 1358 (1963).
74. H. Leugering, Makromol. Chem., **68**, 223 (1963).
75. K. Sasaguri, M. B. Rhodes, H. S. Stein, J. Polymer Sci., **B1**, 571 (1963).
76. J. Boor, J. C. Mitchell, Там же, **A1**, 59 (1963).
77. C. Geacintov, R. S. Schotland, R. B. Miles, Там же, **1**, 587 (1963).
78. G. Geacintov, R. S. Schotland, R. B. Miles, Там же, **6**, 197 (1963).
79. H. W. Holden, Там же, **C6**, 209 (1963).
80. F. Danusso, G. Gianotti, Makromol. Chem., **80**, 1 (1964).
81. F. Danusso, G. Gianotti, G. Polizzotti, Там же, **80**, 13 (1964).
82. V. F. Holland, R. L. Miller, J. appl. Phys., **35**, 3241 (1964).
83. R. L. Miller, V. F. Holland, J. Polym. Sci., **B2**, 519 (1964).
84. J. D. Rubin, Там же, **B2**, 747 (1964).
85. J. Boor, E. A. Youngman, Там же, **B2**, 903 (1964).
86. H. Wilski, T. Grewer, Там же, **C6**, 33 (1964).
87. B. H. Clampitt, R. H. Hughes, Там же, **C6**, 43 (1964).
88. J. P. Luong, R. Salovey, Там же, **B3**, 513 (1965).
89. F. Danusso, G. Gianotti, Там же, **B3**, 537 (1965).
90. F. Danusso, G. Gianotti, Makromol. Chem., **1965**, **88**, 149.
91. G. Natta, Makromol. Chem., **16**, 213 (1955); Angew. Chem., **68**, 393 (1956).

92. A. Turner-Jones. *J. Polymer Sci.*, **B1**, 471 (1963).
93. F. Danusso, G. Gianotti, *Makromol. Chem.*, **61**, 164 (1963).
94. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A*, **66**, 13 (1962).
95. F. Danusso, Lecture to the Summer Course of Chemistry of Macromolecules, Varenna, September, 1961, published in *Chemistry of Macromolecules*, National Council of Research, Rome, 1963, p. 239.
96. A. Turner-Jones, *Makromol. Chem.*, **71**, 1 (1964).
97. G. Natta, D. Sianesi, D. Morego, I. W. Bassi, G. Caporiccio, R. C. Accad. Lincei, **28**, 551 (1960).
98. R. Fassi, M. S. Thesis, University of Milan, 1960.
99. J. H. Griffith, B. G. Ranby, *J. Polymer Sci.*, **44**, 369 (1960).
100. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *Makromol. Chem.*, **33**, 247 (1959).
101. C. G. Overberger, A. E. Borchert, A. Katchman, *J. Polymer Sci.*, **44**, 491 (1960).
102. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, G. Dall'Asta, F. Bernadini, Там же, **51**, 487 (1961).
103. G. Natta, *Makromol. Chem.*, **35**, 93 (1960).
104. G. Natta, I. Pasquon, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, R. C. Accad. Lincei, **28**, 539 (1960).
105. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, P. A. Temussi, Paper presented to Intern. Symposium of Macromolecular Chem., Prague, August, 1965.
106. G. Natta, M. Peraldo, G. Allegra, *Makromol. Chem.*, **75**, 215 (1964).
107. P. W. Bridgeman, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, **72**, 45, p. 129 (1937).
108. F. Bacilieri, M. S. Thesis, Polytechnic School of Milan, July, 1963.
109. См., напр., обсуждение см.¹², стр. 248.
110. J. Bardeen, *J. Chem. Phys.*, **6**, 367, 372 (1938).
111. L. Pauling, *Phys. Rev.*, **54**, 899 (1938); *Proc. Roy. Soc. A*, **196**, 343 (1949).
112. L. Jansen, *Phys. Rev.*, **125**, 1798 (1962); *Phys. Rev. A*, **135**, 1292 (1964).
113. E. Lombardi, L. Jansen, *Phys. Rev. A*, **136**, 1011 (1964).
114. См., напр., L. Jansen, E. Lombardi. Three-atom and three-ion interactions and crystal stability. *Disc. Faraday Soc.*, **1965**, N 40, 78.
115. L. Jansen, Quantum Chemistry and Crystal Physics. Stability of crystals of rare-gas atoms and alkali halides in terms of three-atom and three-ion interactions in Advances in Quantum Chemistry, Vol. 11, Ed. P. O. Löwdin, Academic Press, N. Y., 1965.
116. L. Jansen, Many atom forces and crystal stability in Modern Quantum Chemistry, Vol. 11, Ed. O. Sinanoglu, Academic Press, N. Y., 1965.
117. C. W. Bunn, D. R. Holmes, *Disc. Faraday Soc.*, **25**, 95 (1958).
118. J. W. L. Fordham, *J. Polymer Sci.*, **39**, 321 (1959).
119. T. S. Shimamotochi, M. Tasumi, *Bull. chem. Soc. Japan*, **34**, 359 (1961).
120. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, *Makromol. Chem.*, **34**, 238 (1960); *J. Polymer Sci.*, **58**, 1191 (1962).
121. P. Corradini, On the crystalline structure of stereoregular polymers. Summer Course Macromolecular Chemistry, Verenna, Italy, September, 1961. Ed. by National Council of Research, Rome, 1963.
122. P. De Santis, E. Giaglio, A. M. Liquori, *J. Polymer Sci.*, **A**, **1**, 13, 1383 (1963).
123. A. M. Liquori, Conformational analysis of linear macromolecules in the solid state, Summer Course Macromolecular Chemistry, Varenna, Italy, September, 1961. Ed. by National Council of Research, Rome, 1963.
124. A. M. Liquori, Lecture at Summer School Advances Inorganic Chemistry, Verenna, Italy, 1959. Ed. by Accademia Nazionale Lincei, Rome.
125. G. Wasai, T. Saegusa, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **86**, 1 (1965).
126. Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомол. соед., **5**, 907 (1963).

Миланский политехнический институт,
Италия