

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

ом (Б) XI

1969

№ 11

### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 678.01:53:678.675

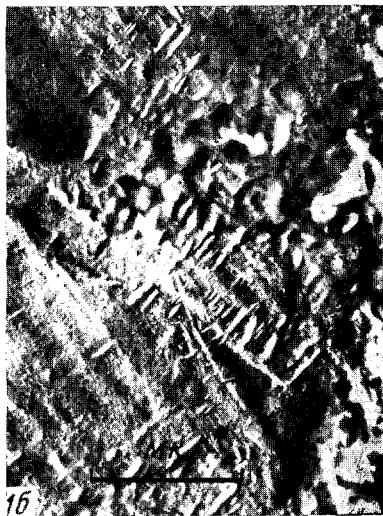
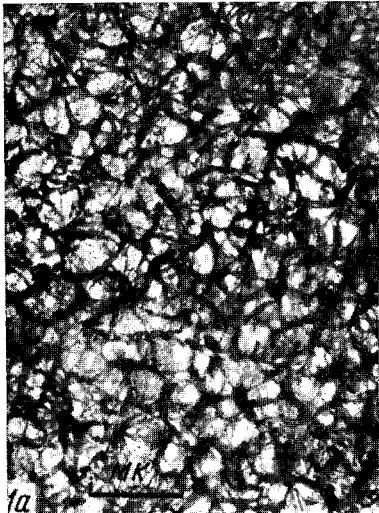
#### ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА

*Глубокоуважаемый редактор!*

В работе [1] было показано, что полипиромеллитимид, полученный на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира (полимида ПМ), является трудно-кристаллизующимся полимером. В работе [2] впервые было проведено рентгенографическое изучение ориентированных полиимидных пленок ПМ ионизационным методом и было показано, что картина дифракции характеризуется двумя рефлексами с межплоскостными расстояниями 16,0 и 4,5 Å, причем первый рефлекс ориентирован больше второго. Настоящая работа посвящена подробному рентгенографическому изучению структуры полиимida ПМ.

Исследование блочных и пленочных образцов показало, что они могут быть при определенных условиях имидизацией кристаллическими. Рентгенограмма неориентированного полимера содержит пять сильных рефлексов. При растяжении кристаллической пленки возникает аксиальная текстура кристаллитов с очень высокой степенью упорядоченности (рис. 1). Ось цепи (*c*-ось) направлена вдоль оси растяжения. На рентгенограмме большое количество узких меридиональных рефлексов типа  $00l$ ; при прямой съемке видны рефлексы вплоть до девятой слоевой. Период, рассчитанный только по меридиональным рефлексам, равен 15,4 Å. Однако рефлексы, близкие к экватору, указывают на наличие периодичности 30,8 Å вдоль *c*-оси, превышающей период 15,4 Å в два раза. Это означает, что период 15,4 Å является периодом подъячейки, т. е. существует винтовая ось второго порядка вдоль оси цепи, в результате чего происходит погасание рефлексов  $00l$  с нечетным *l*.

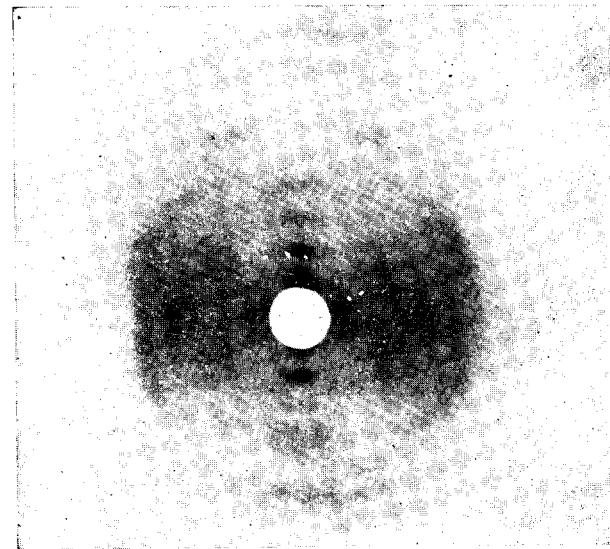
Следовательно, полимерная цепь в кристаллическом полиииде ПМ имеет конфигурацию плоского зигзага, поворот цепи происходит по связи С—О—С (рис. 2). Нами был проведен расчет длины периода вдоль оси цепи в предположении, что пиромеллитимидная группа имеет плоскую конфигурацию и валентный угол атома кислорода эфирной связи порядка 118°. Рассчитанный нами период оказался равным 31,0 Å, что довольно точно совпадает с периодом, вычисленным по рентгенограмме. Наличие винтовой оси говорит о том, что *c*-ось должна быть перпендикулярна экваториальной плоскости и пространственная решетка должна быть или моноклинной, или ромбической сингонии. Анализ экваториальных рефлексов показывает, что экваториальная решетка прямоугольная с периодами 6,30 и 4,05 Å. Пространственная группа будет, вероятно,  $P2_1$ . Ячейка примитивная, вдоль оси *c* помещаются два мономерных звена.



Низкотемпературная реплика:  
а — со склона полиэтилена, б и в —  
со сколов ориентированных участков  
полиэтилена

← К статье М. Б. Константинопольской, к стр. 786

К статье Л. Г. Казарян и др.



Таким образом, пространственная решетка полииамида ПМ ромбической сингонии, параметры ячейки  $a = 6,35 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 32,6 \text{ \AA}$ , объем элементарной ячейки равен  $840 \text{ \AA}^3$ , плотность кристаллитов (ρ<sub>реалт</sub>) равна

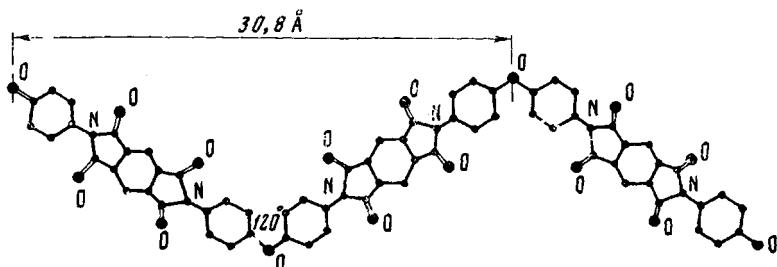


Рис. 2. Схематическое изображение чередования мономерных звеньев в молекуле полииамида ПМ

$1,47 \text{ г}/\text{см}^3$ , что хорошо согласуется с экспериментальной плотностью пленки ПМ ( $1,42 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье,  
Л. А. Игонин

Поступило в редакцию  
29 IV 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Sroog et al., J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
2. R. Ikeda, J. Polymer Sci., B4, 453, 1966.

УДК 678.01.54:678.76

#### О ПОРЯДКЕ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ В ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНЕ И ДЕГИДРИРОВАННОМ ПОЛИСТИРОЛЕ \*

Глубокоуважаемый редактор!

Вопрос о строении цепи полиарилвиниленов является одним из важнейших в химии полимеров с системой сопряжения. Для решения этой задачи нами был применен метод термодеструкции с последующим анализом образующихся продуктов методом ЯМР-спектроскопии. Метод анализа низкомолекулярных продуктов термораспада для выяснения порядка присоединения мономерных звеньев в полистироле был успешно применен Штаудингером [1].

При анализе растворимых продуктов термодеструкции полифенилацетиlena методом ЯМР нами были обнаружены циклические тримеры. Сравнение спектров продуктов со спектрами эталонных трифенилбензолов (ТФБ) и их дейтерированных аналогов позволило выделить сигналы, характерные для каждого типа замещения ТФБ, и по соотношению площадей определить относительное содержание 1,3,5- и 1,2,4-ТФБ в продуктах термодеструкции полифенилацетилены, полученного термической (ПФАТ) и катализитической (ПФАЦ) полимеризацией, или дегидрированного полисти-

\* Выражаем глубокую благодарность Б. А. Долгоплоску и Е. И. Тиняковой за большую помощь, оказанную при выполнении настоящей работы.