

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДОВ
В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

*Г. А. Кузнецов, Н. И. Никифоров, В. П. Лебедев,
В. Г. Журавлев, В. М. Савинов*

Исследованы фазовые состояния, кристаллизуемость, температуры переходов, молекулярная подвижность в изомерно замещенных ароматических полисульфонамидах с помощью термомеханического, термографического, рентгенографического и динамического механического методов. Предложена плоская конформация макромолекул полисульфонамида 4,4'-SO₂-T. На крутильном маятнике при частоте 1 гц обнаружены четыре максимума тангенса угла механических потерь.

Ранее было показано [1], что изомерно замещенные полисульфонамиды являются термостойкими полимерами, представляющими большой интерес для практики. Цель настоящей работы — более детальное исследование фазовых состояний, кристаллизуемости и температур переходов в полисульфонамидах. Представлялось целесообразным также изучить в них молекулярную подвижность с помощью механического динамического метода. Знание фазовых состояний и температур переходов необходимо для оценки теплостойкости изделий и правильного выбора режима их термообработки, позволяющего снимать внутренние напряжения и проводить вытяжку, что имеет для практики большое значение. Исследование молекулярной подвижности различными методами также весьма важно, так как целый ряд макросвойств полимеров (например, хрупкость, высокая эластичность) определяется спецификой кинетических свойств их макромолекул.

Экспериментальная часть

Синтез полисульфонамидов проводили в растворе диметилацетамида [1]. С целью более достоверного определения температур переходов исследования кристаллизуемости осуществляли изменение структуры этих полимеров путем осаждения их из растворов в диметилацетамиде (или в ДМФА с добавкой 3—5% LiCl). В качестве «жесткого» осадителя выбиралась вода, в качестве «мягкого» — органические жидкости (ацетон, ТГФ) [2]. Термомеханическое и термографическое изучение полисульфонамидов проводили подобно описанному в работе [3]. Рентгенографические исследования ароматических полисульфонамидов проводили на дифрактометре УР-50ИМ и в камере РКВ-86 на установке УРС-60. Во всех случаях использовали фильтрованное CuK_α-излучение. Исследование молекулярной подвижности проводили динамическим механическим методом на крутильном маятнике нашей конструкции [4] по методу свободных затухающих колебаний при номинальной частоте 1 гц в интервале температур от -190 до 400°.

В табл. 1 представлены исследуемые изомерные ароматические полисульфонамиды и некоторые их свойства. Следует отметить, что все полимеры были получены сравнительно высокой вязкости.

Результаты и их обсуждение

Фазовые состояния. Температуры переходов. Нами исследовалась как термическая кристаллизация, так и кристаллизация из растворов. Кристаллизацию осуществляли из 2%-ных растворов полимеров в диметилацетами-

де осаждением ацетоном. Все полисульфонамиды, кроме 4,4'-SO₂-T, оказались некристаллизующимися. Термическую кристаллизацию осуществляли нагреванием полимеров выше их т. размягч., причем кристаллизация также имела место лишь у 4,4'-SO₂-T. Из рис. 1 видно, что образцы, выдраженные при 360° в течение 15 мин., являются кристаллическими, на дифрактограмме имеются достаточно узкие интенсивные рефлексы, характерные для закристаллизованных полимеров. У исходного непрогретого образца налицо лишь диффузное гало, свидетельствующее о его аморфном состоянии. Относительно легкая кристаллизуемость 4,4'-SO₂-T по сравнению

Таблица 1

Некоторые характеристики изомерных ароматических полисульфонамидов

Формула элементарного звена	Условное обозначение полимера	η_{ud} в H ₂ SO ₄ при 25° и конц. 0,5, г/дл	Склонность к кристаллизации	Т. размягч., °C
<chem>Nc1ccccc1S(=O)(=O)c2ccccc2NOC(=O)c3ccccc3CO</chem>	3,3'-SO ₂ -И	1,18	н.к.	260
<chem>Nc1ccccc1S(=O)(=O)c2ccccc2NOC(=O)c3ccccc3CO</chem>	3,3'-SO ₂ -Т	0,68	н.к.	270
<chem>Nc1ccccc1S(=O)(=O)c2ccccc2NOC(=O)c3ccccc3CO</chem>	4,4'-SO ₂ -И	2,19	н.к.	325
<chem>Nc1ccccc1S(=O)(=O)c2ccccc2NOC(=O)c3ccccc3CO</chem>	4,4'-SO ₂ -Т	0,94	к	370

Примечание. к — кристаллизующийся полимер, н.к. — некристаллизующийся.

с другими изомерными полисульфонамидами, по-видимому, обусловлена более высокой симметрией их макромолекул, которая способствует регулярной укладке ее фрагментов в элементарной ячейке. В случае 3,3'-SO₂-И, 4,4'-SO₂-И, имеющих менее симметричные макромолекулы, такая регулярная укладка, по-видимому, очень затруднена вследствие имеющих место стерических препятствий.

Как видно из рис. 2, полисульфонамиды 3,3'-SO₂-И, 3,3'-SO₂-Т и 4,4'-SO₂-И характеризуются наличием интенсивного деформирования в области размягчения. Для этих полисульфонамидов т. размягч. 260, 270, 325°. 4,4'-SO₂-Т (рис. 2) в области т. размягч. 370° деформируется достаточно интенсивно. Однако при более высоких температурах деформируемость практически прекращается. Это обусловлено кристаллизацией аморфного в исходном состоянии 4,4'-SO₂-Т, приводящей к повышению жесткости образца и потере деформируемости. На рис. 3 представлена термограмма этого полимера, имеющая четкий экзотермический пик при 373°. Эти данные подтверждают способность 4,4'-SO₂-Т к кристаллизации выше т. размягч. и вполне согласуются с приведенными выше результатами по его термической кристаллизации; полученными с помощью рентгеновского метода.

На рис. 4 представлена текстур-рентгенограмма волокна, сформованного из 4,4'-SO₂-Т и подвернутого термовытяжке при повышенных температурах. Как видно из рентгенограммы, рефлексы располагаются на слоевых линиях, которым отвечает период идентичности вдоль оси цепи 30,4 ± 0,2 Å. На меридиане рентгенограммы наблюдаются только четные порядки этого периода, значения которых были измерены на дифрактометре и

приведены ниже.

$d/n, \text{ \AA}$	15,08	7,56	5,11	3,77	3,03	2,566	1,884	1,685
n	2	4	6	8	10	12	16	18
$d, \text{ \AA}$	30,06	30,24	30,66	30,16	30,30	30,44	30,14	30,34
$d_{cp}, \text{ \AA} = 30,3 \pm 0,2$								

Основываясь на стандартных значениях длин связей [5, 6] $\ell(\text{S}-\text{C})=1,81 \text{ \AA}$; $\ell(\text{C}-\text{N})=1,43 \text{ \AA}$; $\ell(\text{C}_{\text{аром}}-\text{C}_{\text{аром}})=1,395 \text{ \AA}$; $\ell(\text{C}_{\text{аром}}-\text{C}_{\text{алиф}})=1,48 \text{ \AA}$ и принятых значениях валентных углов $\angle(\text{C}-\text{S}-\text{C})=118^\circ$, $\angle(\text{C}-\text{N}-\text{C})=\angle(\text{N}-\text{C}-\text{C})=120^\circ$, предлагается плоская конформация скелета цепи с двумя мономерными звеньями в периоде (рис. 5).

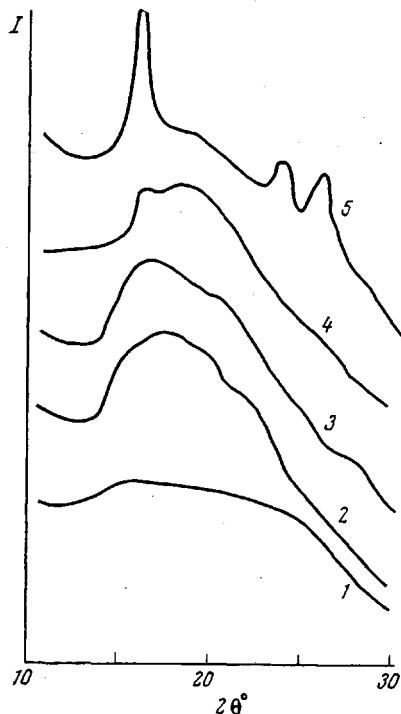


Рис. 1

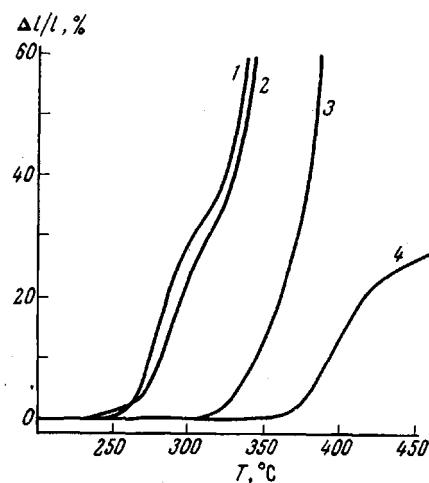


Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограммы образцов 4,4'-SO₂-T, выдержаных в течение 15 мин.:

1 — исходный (без прогрева); 2 — 280;
3 — 300; 4 — 340; 5 — 360°

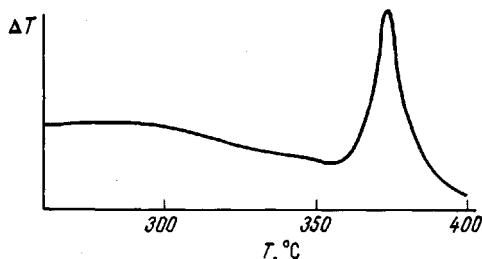


Рис. 3

Рис. 2. Термомеханические кривые полисульфонамидов:

1 — 3,3'-SO₂-И; 2 — 3,3'-SO₂-Т; 3 — 4,4'-SO₂-И;

4 — 4,4'-SO₂-Т

Рис. 3. Термограмма полисульфонамида 4,4'-SO₂-Т

При исследовании методом ЭПР (при комнатных температурах) 4,4'-SO₂-Т не проявляет парамагнитных свойств [7]. В случае полипарафенилентерефталамида, имеющего подобное расположение функциональных групп, в аналогичных условиях наблюдаются парамагнитные центры (ПМЦ) с концентрацией $16 \cdot 10^{15}$ спин/г. Можно полагать, что концентрация ПМЦ отражает степень копланарности ароматических колец [8]. Так как у 4,4'-SO₂-Т не обнаруживается ПМЦ, то ориентация бензольных ко-

цепь относительно скелета цепи, по-видимому, не должна быть копланарной, хотя и не обязательно ортогональной, как изображено на рис. 5.

Молекулярная подвижность в изомерных ароматических полисульфонамидах. Все полисульфонамиды исследовали динамическим механическим методом в аморфном исходном состоянии. На рис. 6 приведены зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ и динамического модуля G' от температуры.

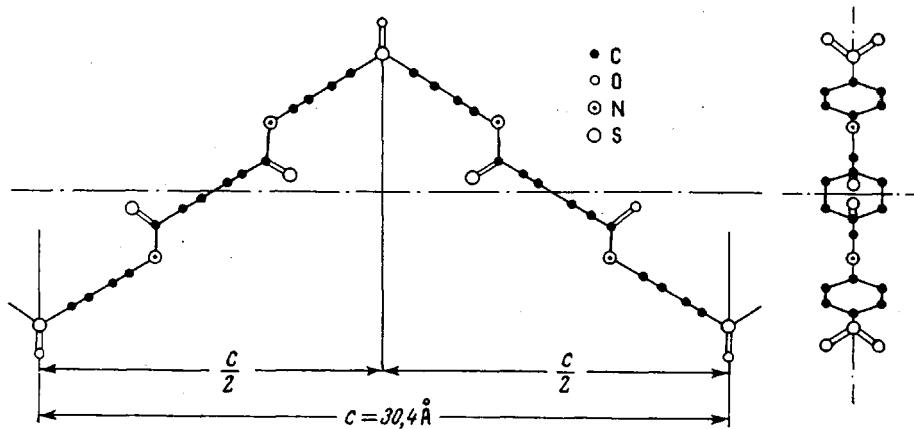


Рис. 5. Две проекции возможной плоской модели конформации цепи 4,4'-SO₂-T

В табл. 2 приведены температуры переходов, определенные по экстремальным значениям $\tan \delta$. Из рис. 6, а и табл. 2 видно, что почти у всех полисульфонамидов наблюдаются четыре типа потерь. Основной пик потерь (α -переход) обусловлен кооперативным движением сегментов цепи. Этот переход коррелирует с т. размягч., определенными термомеханическим методом (табл. 1). Пик в интервале 85–100°, отсутствующий только у 4,4'-SO₂-T, обусловлен, вероятно, проявлением водородных связей (сорбированием на них воды, распадом при повышении температуры) [9], β -переходы, проявляющиеся в области –70––85°, как и для ароматического поли-*m*-фениленизофталамида [4], обусловлены, вероятно, движением кинетических единиц, меньших сегмента.

Таблица 2

Температуры переходов в изомерных ароматических полисульфонамидах, определенные динамическим механическим методом

Полимеры	Температуры переходов, °С				Полуширина пиков *		
	α	δ	β	γ	α	β	γ
3,3'-SO ₂ -И	260	85	–80	–175	14	68	8
3,3'-SO ₂ -Т	262	100	–80	–175	14	62	12
4,4'-SO ₂ -И	342	90	–85	–174	12	62	6
4,4'-SO ₂ -Т	356	—	–70	–174	—	92	12

* Определялась как их ширина по температурной шкале, отсчитанной на половине высоты, в условных единицах.

В случае изомерных ароматических полисульфонамидов наблюдаются также γ -переходы при –174°. Если первые переходы (α , β , δ) присущи и другим полiamидам [4, 9], то γ -переход наблюдается в изомерных ароматических полисульфонамидах с различным замещением функциональных

К статье Г. А. Кузнецова и др.

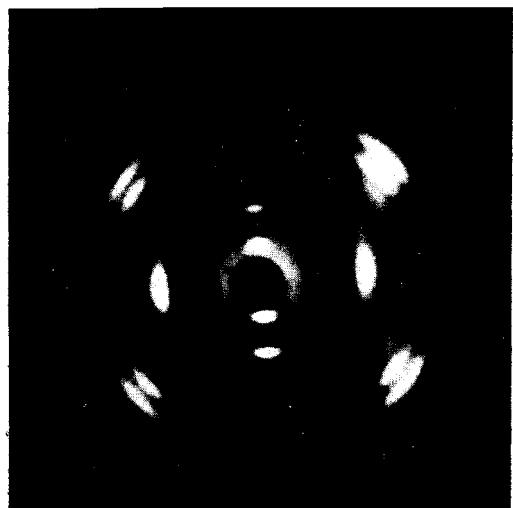


Рис. 4. Текстур-рентгенограмма волокна из 4,4'-SO₂-Т. Предварительная вытяжка при 25° на 130%, суммарная вытяжка 185% (при 450°). СиK_α-излучение, цилиндрическая камера, Ø= =86 мк

групп впервые. Следует отметить, что γ -пики много уже β -пиков и по ширине близки к α -переходам (табл. 2). Сравнительно небольшая ширина γ -пиков и достаточная их интенсивность свидетельствует о том, что эти переходы вызваны подвижностью фрагмента макропептида, совершающего локально-независимые движения. Учитывая наличие достаточно сильных взаимодействий вдоль макромолекул, изменяющихся от изомерии замещения функциональных групп в мономерных звеньях [7], такую подвижность можно приписать лишь группам SO_2 (крутильные колебания).

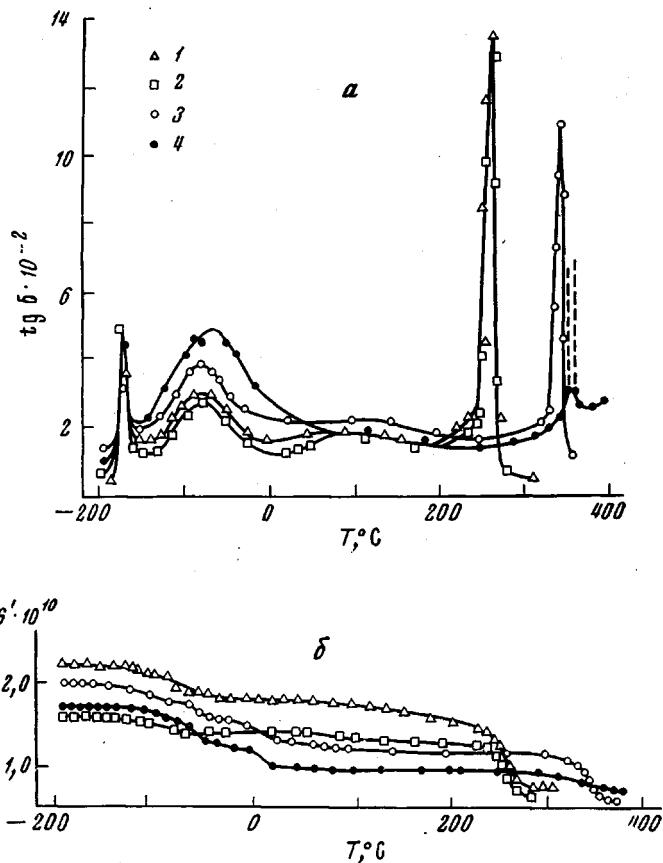


Рис. 6. Зависимость $\text{tg} \delta$ (а) и G' (б) от температуры для изомерных ароматических полисульфонамидов:

1 — 3,3'- SO_2 -И; 2 — 3,3'- SO_2 -Т; 3 — 4,4'- SO_2 -И; 4 — 4,4'- SO_2 -Т

Наличие низкотемпературных переходов позволяет предполагать отсутствие хрупкости в изделиях из полисульфонамидов до весьма низких температур (-175°), что чрезвычайно ценно для практического использования. Введение группы SO_2 в полностью ароматическую полимерную цепь приводит к ослаблению эффективности сопряжения [7]. Это означает, что ослабляется внутри- и межмолекулярное взаимодействие в полисульфонамидах. Последнее обстоятельство, по-видимому, объясняет существенно различные т. размягч. у 4,4'- SO_2 -Т и полипарафенилентерефталамида (370 и 520° соответственно), а также их различную растворимость [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Саенинов, Л. Б. Соколов, А. В. Иванов, С. С. Гитис, Е. П. Краснов, Г. А. Кузнецов, А. Г. Ушакова, Пласт. массы, 1967, № 6, 25.
2. В. М. Саенинов, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б9, 590, 1967.
3. Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Н. Фоменко, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 8, 1529, 1966.
4. Г. А. Кузнецов, М. Е. Блинников, Н. И. Никифоров, В. А. Васильев, Пласт. массы, 1972, № 5, 70.
5. International Crystallographic Tables, 8, 275, 1962.
6. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
7. В. Р. Беляков, В. И. Каган, В. А. Кособуцкий, Г. А. Кузнецов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б14, 8, 1972.
8. А. А. Берлин, С. П. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 129.
9. Р. Бойер, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.