

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА.

*Цванкин Д. Я., Папков В. С., Дубовик И. И.,
Сергеев В. А., Неделькин В. И.*

Среди ароматических полисульфонов большой интерес представляет поли-*n*-фениленсульфон (ПФСН), обладающий высокой теплостойкостью. Согласно работе [1], температура плавления этого полимера выше 500°. Одним из путей получения ПФСН является окисление кристаллического поли-*n*-фениленсульфида (ПФСД) в кристаллический ПФСН [1, 2]. Этот процесс окисления, сопровождающийся изменением кристаллической структуры полимера, протекает в твердой фазе, и для понимания его закономерностей необходимо иметь представление о кристаллической структуре исходного и конечного полимеров. Данные о кристаллической структуре ПФСД опубликованы в работе [3]. Цель настоящей работы — исследование кристаллической структуры ПФСН.

При исследовании кристаллической структуры ПФСН существует ряд сложностей, обусловленных невозможностью получить ориентированные пленки традиционными способами, поскольку этот полимер нерастворим и плавится при очень высоких температурах с разложением. Нам удалось обойти эти методические трудности, получая ориентированные кристаллические пленки ПФСН из ориентированных аморфных пленок ПФСД. Было обнаружено, что окисление ориентированных аморфных пленок ПФСД перекисью водорода в среде уксусной кислоты при температурах ниже температуры стеклования ПФСД приводит к образованию кристаллических ориентированных пленок ПФСН, в то время как при окислении при температурах выше температуры стеклования образуются изотропные кристаллические легко рассыпающиеся пленки ПФСН.

Исходным продуктом для получения полифениленсульфоновых пленок служил линейный ПФСД [3]. Степень полимеризации ПФСД повышали аналогично способу, описанному в работе [3], нагреванием полимера при 300° в вакууме 15 тор в течение 2 час. Пленки готовили из термообработанного таким образом ПФСД прессованием при 295–300° с последующим быстрым охлаждением в воде со льдом. Полученные аморфные пленки толщиной 80–100 мкм ориентировали путем одноосного растяжения в 4,5–5,0 раз при 87–90°. Скорость вытяжки 0,01 с⁻¹.

Окисление ПФСД в ПФСН проводили перекисью водорода в среде уксусной кислоты по известной методике [2]. Окисление ориентированных пленок ПФСД осуществляли при 60–70°, т. е. ниже температуры стеклования ПФСД (~90°). Согласно данным элементного анализа, окисление пленок ПФСД в ПФСН происходило полностью. Найдено, %: C 50,72; H 3,59; S 21,91. Вычислено для $-\left[\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—}\right]_n-$: C 51,43; H 2,86; S 22,85. ИК-спектры окисленных пленок были идентичны ИК-спектрам порошкообразного ПФСН, полученного окислением порошка кристаллического ПФСД [2].

Все рентгенограммы были сняты на плоскую пленку на медном излучении. Малоугловые рентгенограммы были сняты в специальной малоугловой камере с точечным коллиматором и расстоянием образец — пленка 20 см.

Рентгенограмма ориентированного аморфного образца ПФСД приведена на рис. 1, а. Она содержит ориентированное аморфное гало и несколько весьма слабых рефлексов, близких к центру рентгенограммы. Судя по рентгенограмме, структура этого образца аналогична структуре аморфного ориентированного ПЭТФ [4]. В аморфной структуре ПФСД макромолекулы расположены примерно параллельно друг другу, а нарушение регулярной кристаллической решетки обусловлено отсутствием порядка в межцепенных расстояниях.

Окисление пленки ПФСД с такой текстурой приводит, как было указано выше, к образованию кристаллической ориентированной пленки ПФСН, т. е. химический процесс окисления сопровождается физическим процессом образования регулярной кристаллической решетки. Текстур-

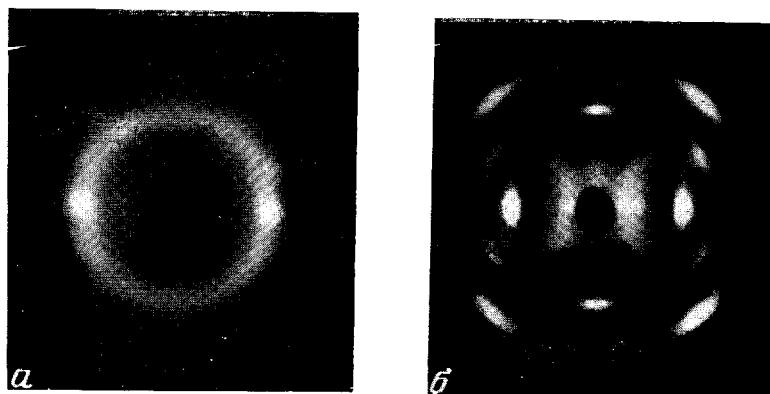


Рис. 1. Рентгенограммы ориентированной аморфной пленки ПФСД (а) и ориентированной кристаллической пленки ПФСН (б)



Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы ориентированных кристаллических пленок ПФСН (а) и ПФСД (б)

К статье Матросович и др., к стр. 357

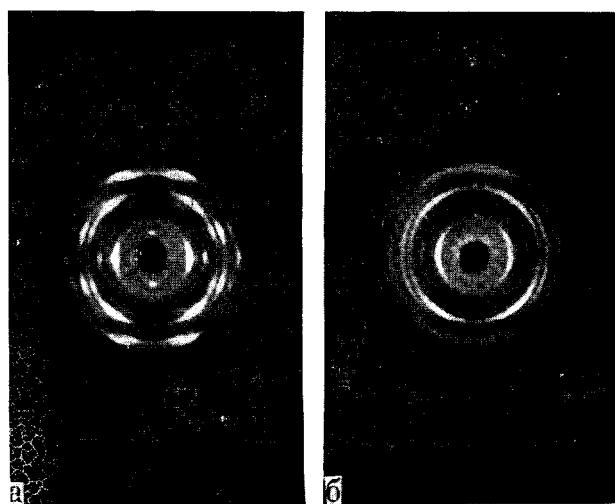


Рис. 4. Текстуррентгенограммы волокон ПМП, полученных из расплава, имеющего температуру 291 (а) и 298° (б)

Экспериментальные межплоскостные расстояния и интенсивность рефлексов ПФСН

hkl^*	d^{**}	Интенсивность ***	hkl^*	d^{**}	Интенсивность ***
002	4,87	с.	112	3,32	о. с
004	2,47	ср.	312	2,41	о. сл
200	5,50	о. с	022	2,20	о. сл
310	2,95	сл.	113	2,63	сл.
020	2,53	о. сл.	023	2,00	о. сл
111	4,16	с.	223	1,85	о. сл
311	2,86	сл.	114	2,16	ср.

* Кристаллографические индексы.

** Межплоскостные расстояния, Å.

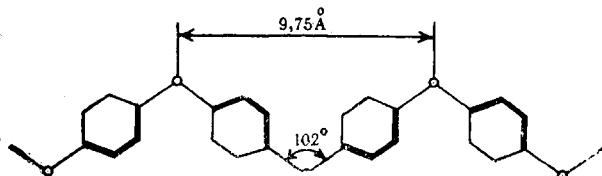
*** о. с — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о. сл. — очень слабая.

Рентгенограмма кристаллической ориентированной пленки ПФСН приведена на рис. 1, б. Как видно, эта пленка обладает высокой степенью ориентации. Приближенный расчет показывает, что степень кристалличности образца составляет 40–50%, а размеры кристаллитов ~80 Å.

Индцирование текстуррентгенограммы ПФСН привело к выводу, что ПФСН аналогично ПФСД обладает ромбической элементарной ячейкой с параметрами $a=11,00 \text{ \AA}$; $b=5,05 \text{ \AA}$; $c=9,75 \text{ \AA}$; ось c направлена вдоль оси макромолекулы. В таблице приведены основные рефлексы ПФСН с качественной оценкой их интенсивностей. Следует отметить, что межплоскостные расстояния рефлексов на рентгенограммах порошкообразных кристаллических ПФСН, полученных окислением порошкообразных кристаллических ПФСД при температурах 100–120° по методике работы [2], полностью соответствуют приведенным выше параметрам кристаллической решетки ПФСН.

Согласно расчетам, в элементарной ячейке ПФСН содержится 4 мономерных единицы. К каждой ячейке относятся 2 макромолекулы, одна из которых проходит через центр ячейки, а другая совпадает с осью c аналогично тому, как это имеет место в структуре ПФСД [3].

На период идентичности приходится два мономерных звена макромолекулы ПФСН. Период идентичности ПФСН – 9,75 Å несколько меньше, чем у ПФСД – 10,26 Å [3]. Поскольку цепь ПФСН должна сохранять ту же симметрию, что и у ПФСД [3], то уменьшение периода идентичности на 0,5 Å следует отнести к уменьшению валентного угла фенил-S-фенил от 110° в ПФСД до 102° в ПФСН. Схематично макромолекулу ПФСН можно изобразить следующим образом:



Теоретическая кристаллографическая плотность ПФСН при указанных параметрах ячейки $\rho_{kp}=1,72 \text{ г}/\text{см}^3$, т. е. значительно больше, чем ПФСД, $\rho_{kp}=1,43 \text{ г}/\text{см}^3$ [3]. В то же время расчет коэффициентов упаковки звеньев макромолекул в ПФСД и ПФСН в кристаллах по методу работы [5] показал, что они практически одинаковы и соответственно равны для ПФСД и ПФСН 0,73 и 0,74. Экспериментальная плотность различных пленок ПФСН, определенная гидростатическим взвешиванием, оказалась равной 1,56–1,60 $\text{г}/\text{см}^3$. Такое расхождение в значениях теоретической и экспериментальной плотности обусловлено не только наличием аморфной фазы в образцах (степень кристалличности 40–50%), но и значительной

их микропористостью, о которой свидетельствует анализ малоугловых рентгенограмм.

Малоугловые рентгенограммы пленок ПФСН (рис. 2, а) значительно отличаются от малоугловых рентгенограмм исходных ориентированных пленок ПФСД, закристаллизованных в напряженном состоянии при нагревании до 250° (рис. 2, б). На малоугловой рентгенограмме ПФСД имеется только обычный рефлекс, соответствующий большому периоду ~110 Å. На рентгенограмме ПФСН этот рефлекс менее резкий, что свидетельствует о меньшей степени кристалличности. Согласно положению рефлекса на рентгенограмме, большой период в ПФСН составляет ~100 Å. Отличительной чертой малоугловой рентгенограммы ПФСН является сильное диффузионное рассеяние около центра рентгенограммы. Это рассеяние свидетельствует о значительной микропористости ПФСН. Судя по характеру рассеяния, поры имеют цилиндрическую форму и вытянуты вдоль оси ориентации. Согласно приближенной оценке, средний радиус пор составляет ~70 Å, а средняя высота ~250 Å. Появление значительной микропористости, вероятно, обусловлено тем, что реакция протекает в твердой фазе и поэтому вызывает нарушения сплошности образца полимера.

Таким образом, рентгенографическое исследование кристаллических пленок ПФСН, полученных окислением ориентированных аморфных пленок ПФСД показало, что ПФСН, как и ПФСД, кристаллизуется в ромбической элементарной ячейке с осью *c*, направленной вдоль оси макромолекулы. Сопоставление параметров элементарных ячеек обоих полимеров (у ПФСН: *a*=11,00 Å; *b*=5,05 Å; *c*=9,75 Å, у ПФСД [3]: *a*=8,67 Å; *b*=5,67 Å; *c*=10,67 Å) показывает, что макромолекула ПФСН несколько более сжата, чем макромолекула ПФСД, поскольку у ПФСН валентный угол у атома серы на 8° меньше, чем у ПФСД. Так же как и ориентированный ПФСД, ориентированный ПФСН образует фибрillлярную надмолекулярную структуру с большим периодом ~100 Å.

Особенностью структуры кристаллических пленок ПФСН является большое количество анизотропных пор, ориентированных вдоль оси расстояния. Это обстоятельство следует иметь в виду при формировании ориентированных ПФСН изделий исходя из ПФСД.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Gabler, J. Studinka, Chimia, 28, 567, 1974.
2. В. А. Сергеев, В. К. Штиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 533, 1976.
3. B. J. Tabor, E. P. Magre, J. Boon, Европ. Polymer J., 7, 1127, 1971.
4. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
5. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955,
стр. 131.

УДК 541.64:547.538.241

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СОПОЛИЦИКЛОРИМИЗАЦИЕЙ 1,2-бис-(4-ЭТИНИЛФЕНИЛ)ЭТАНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Буланова Н. В.,
Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Коршак В. В.

Ранее были синтезированы сополифенилены на основе диэтинильных соединений, имеющих полностью алифатические или ароматические межэтинильные фрагменты и исследованы некоторые их сополимеры с фенилацитиленом (ФА) [1, 2]. В настоящей работе в качестве диэтинильного