

ПЭ на стали — дублетный. Для тонкого слоя ПЭ на стали в процессе γ -релаксации вырождается релаксационный максимум при температуре -110° , который характеризует локальные колебания в кристаллической части ПЭ. Возможно, это объясняется уменьшением количества и степени упорядоченности кристаллической части.

Следует отметить, что обнаруженный нами эффект принципиально отличен от экспериментальных данных Бойера [7]. В его работе был обнаружен двойной переход типа стеклования в блочном ПЭ при высокой степени кристалличности, а мы наблюдаем двойной переход в сверхтонких слоях ПЭ на стали при их значительной аморфизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никольский В. Г., Бубен Н. Я. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 6, с. 922.
2. Никольский В. Г., Бубен Н. Я. Докл. АН СССР, 1960, т. 134, № 1, с. 134.
3. Charlesby A., Partridge R. H. J. Polymer Sci. B-1, 1965, v. 61, № 8, p. 439.
4. Suzuki K., Yasuda K., Mizutani T., Ieda N. J. Appl. Phys., Japan, 1977, v. 16, № 8, p. 1339.
5. Шуляк А. Д., Ерофеев В. С., Патрикеев Г. А., Живулин Г. А., Бритвич Г. А., Никольский В. Г. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 5, с. 1097.
6. Андрианова Г. П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1975, с. 60.
7. Boyer R. F. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, № 50, p. 189.
8. Koberstein I. T., Cooper S. L., Chen M. S. Rev. Scient. Instrum., 1975, v. 40, № 12, p. 1930.
9. Кулешов И. В., Калнинь М. М., Авотиньш Я. Я., Кайбин С. И. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1982, № 2, с. 186.
10. Ремизова А. А., Кулешов И. В., Новиков Н. А. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 3, с. 787.
11. Перепечко И. И., Старцев О. В. Высокомолек. соед. Б., 1973, т. 15, № 5, с. 321.

Рижский политехнический институт

Поступила в редакцию
17.IV.1982

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СОПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ

*Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б.,
Бабчиницер Т. М., Генин Я. В., Комарова Л. И.,
Коршак В. В.*

Ранее было показано, что полифениленсульфиды, содержащие в основной цепи 1,4-, 1,2- или 1,3-изомерные бензольные кольца, в отличие от поли-1,4-фениленсульфида хорошо растворимы в органических растворителях и размягчаются при температурах до 100° [1]. Синтез такого рода сополимеров осуществляют высокотемпературной сополиконденсацией смеси изомеров дихлорбензолов с сульфидом натрия. Однако при сополиконденсации 1,4- и 1,2-дихлорбензолов наблюдается внутримолекулярная циклизация 1,2-дихлорбензола в тиантрен, что может приводить к несоответствию изомерного строения сополифениленсульфидов составу исходной смеси изомерных дихлорбензолов.

Цель настоящей работы — изучение структуры и свойств сополифениленсульфидов в зависимости от содержания в них 1,4- и 1,2-дизамещенных бензольных колец.

Синтез сополимеров проводили по аналогии с методикой [2]. Полученные с выходом 50–60% сополифениленсульфиды очищали экстракцией кипящим ацетоном в аппарате Сокслетта в течение 24 ч.

Для определения соотношений 1,4- и 1,2-дизамещенных бензольных колец в сополимерах использовали метод количественной ИК-спектроскопии [3]. Для анализа были выбраны полосы 746 и 819 см⁻¹ внеплоскостных колебаний 1,2- и 1,4-дизамещенных бензольных колец, для оптических плотностей которых в максимуме полосы поглощения выполняется закон Ламберта – Бера. Количественную оценку проводили по калибровочному графику зависимости отношения оптических плотностей в максимуме полос поглощения 746 и 819 см⁻¹ от отношения концентраций 1,2- и 1,4-дизамещенных бензольных колец в смесях гомополимеров. Механические смеси гомополимеров готовили в соотношении поли-1,4-фениленсульфид к поли-1,2-фениленсульфиду 10 : 1, 8 : 1, 6 : 1, 4 : 1, 3 : 1, 1 : 1, 0,5 : 1 соответственно. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20 в интервале частот 650–1000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с КBr.

Температуру размягчения определяли на микронагревательном столике Коффлера. Дифрактограммы образцов снимали на приборе ДРОН-1 с Cu K_α-излучением.

Условия получения и некоторые свойства сополифениленсульфидов

Полимер, №	Отношение 1,4- к 1,2-дихлорбензолу в исходной смеси	Отношение 1,4- к 1,2-фениленовым звеньям в сополимерах	T° размягч	Структура (качественно)
1	Поли-1,4-фениленсульфид		275–280	Высококристаллический
2	10	5,7	230–235	»
3	8	4,2	210–220	Кристаллический
4	6	2,9	175–185	»
5	4	2,2	115–125	Низкокристаллический
6	3	1,6	95–105	Аморфный с признаками упорядоченности
7	1	0,7	55–65	Аморфный
8	0,5	0,4	50–60	»
9	Поли-1,2-фениленсульфид		20–30	»

Условия получения и некоторые свойства сополифениленсульфидов приведены в таблице. Как видно, сополимеры содержат меньшее количество 1,4-дизамещенных бензольных колец по сравнению с их относительным содержанием в исходной смеси мономерных дихлорбензолов; количество 1,4-дизамещенных фениленовых фрагментов в сополимерах 2–6 уменьшается почти вдвое.

Причина этого обусловлена, по-видимому, тем, что побочная реакция внутримолекулярной циклизации 1,2-дихлорбензола в тиантрен при соотношении 1,4-дихлорбензол : 1,2-дихлорбензол > 1 существенно подавлена, и доля 1,2-дихлорбензола, циклизующегося в тиантрен не превышает 2,6 мол. % [1]. Поэтому данная побочная реакция может оказывать лишь незначительное влияние на изомерный состав сополимеров при выбранных соотношениях мономерных дихлорбензолов. Вероятно, причиной заниженного содержания 1,4-фениленовых фрагментов в сополимерах является меньшая (~7 раз) подвижность хлора в реакциях нуклеофильного замещения в 1,4-дихлорбензоле, чем в 1,2-изомере [4]. Кроме того, 1,4-дихлорбензол имеет более низкую температуру кипения и большую летучесть по сравнению с 1,2-дихлорбензолом (температура кипения 174,5 и 179°, теплота испарения 302,2 и 311,7 кДж/кг соответственно [5]), что способствует большему содержанию 1,4-изомера в газовой фазе, увеличивая таким образом содержание 1,2-изомера в реакционной массе.

В то же время с возрастанием относительной доли 1,2-дихлорбензола в реакционной смеси (полимеры 7–8 таблицы) соотношение изомерных звеньев в сополимерах приближается к соотношению изомеров в исходной смеси дихлорбензолов. В данном случае возрастает доля 1,2-дихлорбензола, идущего на образование тиантрена, что, по-видимому, компенсирует различия в реакционной способности и летучести сомономеров.

Как видно из дифрактограмм (рис. 1, кривые 1, 9), гомополимеры на основе 1,4- или 1,2-дихлорбензола после синтеза имеют различную структуру: поли-1,4-фениленсульфид – кристаллическую, что проявляется на дифрактограмме двумя основными кристаллическими пиками ($2\theta=20,5^\circ$

I, отн. ед.

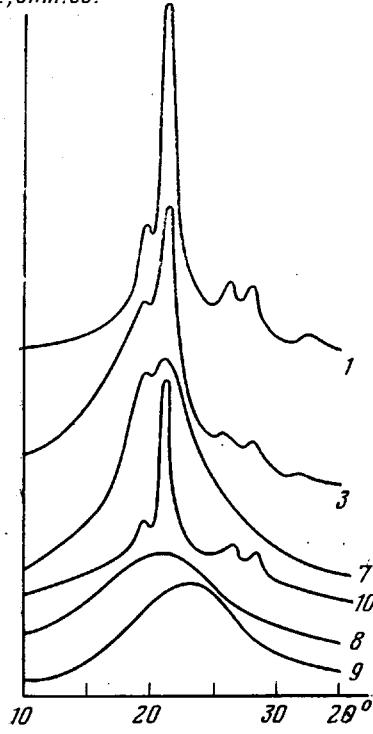


Рис. 1

Рис. 1. Дифрактограммы полифениленсульфидов. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице; 10 – механическая смесь гомополимеров при соотношении поли-1,4-фениленсульфид : поли-1,2-фениленсульфид 0,7

Рис. 2. Изменение температуры размягчения сополимеров от содержания 1,4- и 1,2-фениленсульфидных фрагментов. Номера точек соответствуют номерам полимеров в таблице, A – содержание 1,2-фениленсульфидных звеньев в сополимере

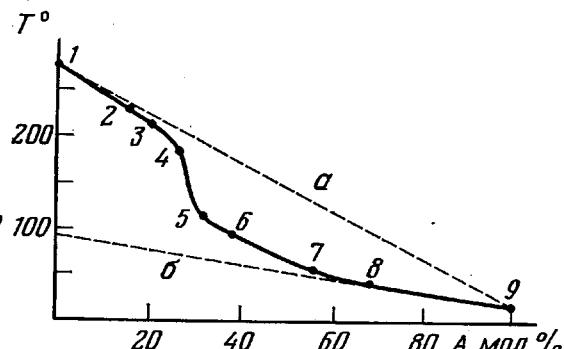


Рис. 2

(сильн.) и 19° (слаб.), а поли-1,2-фениленсульфид – аморфную (центр аморфного гало $2\theta = 23^\circ$). Структура сополимеров зависит от их состава: при соотношении 1,4- к 1,2-фениленовым звеньям от 5,7 до 2,2 сополимеры кристаллизуются с постепенным уменьшением степени кристалличности. При дальнейшем увеличении содержания 1,2-дизамещенных бензольных колец полимеры теряют способность к кристаллизации (рис. 1, кривая 8). Уменьшение степени кристалличности с увеличением содержания 1,2-дизамещенных фениленовых фрагментов в сополифениленсульфидах проявляется на дифрактограммах понижением относительной интенсивности кристаллических пиков, причем положение центров пиков не изменяется. Отметим, что дифрактограммы сополимеров отличаются от дифрактограмм механических смесей гомополимеров такого же состава. Как можно видеть из сопоставления дифрактограмм (рис. 1, кривые 6, 10), механическая смесь гомополимеров с соотношением компонентов 0,7 : 1 имеет кристаллическую структуру, а сополимер с таким же соотношением изомерных звеньев практически аморфен. Анализ рентгеновских данных позволяет предполагать, что в кристаллизующихся сополимерах 1,4-дизамещенные фениленовые фрагменты состоят из достаточно длинных цепей, т. е. сополимеры имеют блочное строение, поскольку именно при таком условии возможна укладка 1,4-дизамещенных фениленовых фрагментов в кристаллическую решетку [6].

Исследование кристаллизующихся сополимеров показало, что медленное охлаждение расплавленных образцов сопровождается их кристаллизацией, в то время как закалка приводит к образованию аморфных сополимеров. В то же время попытки закристаллизовать сополимеры, синтезированные в аморфном виде, не увенчались успехом.

Определение состава сополифениленсульфидов и их структуры позволило выявить влияние этих факторов на физико-химические характеристики — температуру размягчения и растворимость (таблица).

На рис. 2 представлена зависимость температуры размягчения образцов сополимеров от содержания 1,4- и 1,2-фениленовых фрагментов в цепи. Для анализа экспериментальной кривой на этом же рисунке пунктирными линиями проведены условные графики аддитивного понижения температуры плавления кристаллитов (прямая *a*) и температуры стеклования аморфной фазы (прямая *b*) поли-1,4-фениленсульфида при введении в полимерную цепь 1,2-фениленовых фрагментов. Такое построение позволило разделить экспериментальную кривую на три зоны. В зоне точек 1—4 наблюдается высокая температура размягчения, которая связана с плавлением кристаллитов, причем она линейно понижается с увеличением содержания 1,2-изомерных звеньев. В зоне точек 7—9 образцы имеют низкую температуру размягчения, определяемую температурой стеклования аморфной фазы и также линейно поникающуюся с увеличением содержания 1,2-изомерных звеньев. Между этими двумя зонами наблюдается резкий скачок температуры размягчения в зоне точек 5—6, что связано с переходом от кристаллизующихся к аморфным сополифениленсульфидам.

Состав и структура сополимера также влияют на растворимость образцов. Кристаллические сополимеры (образцы 2—4 таблицы) полностью растворимы в N-метилпирролидоне при незначительном нагревании, в то время как поли-1,4-фениленсульфид растворим в N-метилпирролидоне только при кипении. Аморфные полимеры (образцы 7—9 таблицы) имеют хорошую растворимость в обычных органических растворителях. Полимеры переходной зоны частично растворяются в бензole, хлороформе, дихлорэтане и полностью в N-метилпирролидоне на холода.

Таким образом, структуру и свойства сополифениленсульфидов в широких пределах можно регулировать соотношением изомерных звеньев в сополимерах; при соотношении 1,4- к 1,2-дизамещенным фениленовым фрагментам $>1,6$ сополимеры являются высокоплавкими кристаллическими веществами, а при соотношении тех же фрагментов $<1,6$ — аморфными продуктами с низкой температурой размягчения. Регулирование физических свойств может быть достигнуто не только изменением строения, но и термической предыстории образцов; закалка расплавленных кристаллизующихся сополимеров дает аморфные вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б., Цыряпкин В. А., Юнников В. В., Ливен А. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 682.
2. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Устькачкинцев А. Н., Глебышев Б. С., Якобсон Б. В., Коган А. С., Лепилин В. Я., Мисюров В. И. А. с. 627141 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1978, № 37, с. 101.
3. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М.: Мир, 1964.
4. Крюгер Е. А., Беднова М. С. Ж. общ. химии, 1933, т. 3, вып. 1, с. 67.
5. Промышленные хлорорганические продукты: Справочник / Под ред. Ошина Л. А. М.: Химия, 1978, с. 374, 377.
6. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир. 1980, с. 58.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
21.IV.1982