

ЛИТЕРАТУРА

- Гиматдинов Р. С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: Казан. гос. ун-т, 1984. 204 с.
- Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. // Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань, 1987. 221 с.
- Havlin S., Ben-Avraham D. // Advance Phys. 1987. V. 36. P. 695.
- Вундерлих Б. // Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. С. 350.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

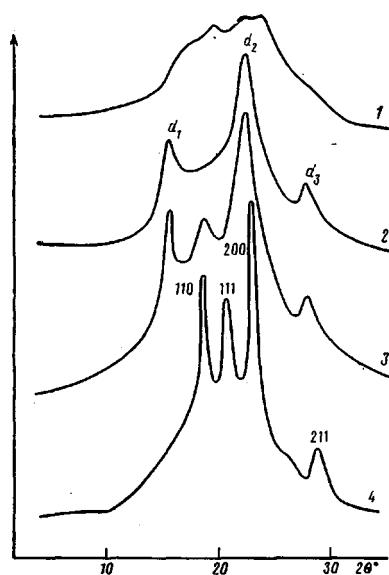
Поступила в редакцию
10.V.1988

УДК 541.64 : 539.2

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИКЕТОНА

Генин Я. В., Цванкин Д. Я., Салазкин С. Н., Сергеев В. А.

В последнее время были проведены рентгеновские исследования кристаллической структуры ряда характерных представителей полиариленов. Изучены структуры поли-*n*-фениленсульффида, поли-*n*-фениленсульфона [1, 2], поли-*n*-фениленоксида [3], полиарилэфиркетонов [4–6]. Особенность этих полимеров заключается в том, что все они кристаллизуются в ромбических элементарных ячейках. Параметры ячеек немного отличаются друг от друга [1–6]. Все макромолекулы кристаллизуются в одной и той же конформации в виде плоского зигзага. Периоды идентичности, составляющие ~10 Å, включают два бензольных кольца. Исследование полиарилэфиркетонов [4–6] показало, что их рентгенограммы практически одинаковы. Это означает, что эти полимеры кристаллизуются в одной и той же структуре I.

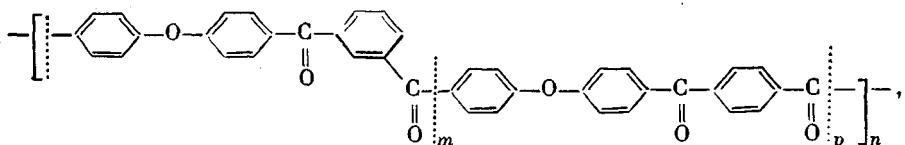


Дифрактограммы исходного образца поликетона после синтеза (1), образцов, прогретых при 200° 1 (2) и 4 ч (3), а также образца после плавления при 350° (4)

У них одинаковы элементарные ячейки, средние конформации макромолекул, расположения макромолекул в ячейке.

Исследованные полиарилэфиркетоны отличаются друг от друга по химическому строению, поэтому одинаковыми у них могут быть только «усредненные конформации». Длина различных периодов идентичности в разных макромолекулах может отличаться от величины среднего периода 10 Å. Поэтому в кристаллах этих полимеров также должна быть определенная степень беспорядка, связанная с вариацией величин периодов идентичности. Типичная дифрактограмма изотропного образца полиарилэфиркетона со структурой I приведена на рисунке (кривая 4). Она содержит четыре наиболее сильных рефлекса 110, 200, и 211. Положения максимумов на дифрактограммах разных полиэфиркетонов могут слегка варьировать, но общее расположение и их относительные интенсивности примерно одинаковы [4–6].

Цель данной работы состоит в рентгенографическом изучении кристаллической структуры поликетона следующего строения:



где $m/p = 30/70$.

Полиэтилен был получен по известной методике [7] (в среде дихлорэтана вместо метиленхлорида) в виде порошка. Этот порошок был спрессован при комнатной температуре холодным прессованием в цилиндрические таблетки диаметром 10 мм и толщиною 2 мм. Таблетки отжигали на воздухе при различных температурах разное время. С этих таблеток снимали дифрактограммы на аппарате ДРОН-1 на медном излучении.

На рисунке приведены дифрактограммы исходного образца, образца после отжига при 200° в течение 1 и 4 ч и образца после плавления при 350° и охлаждения до комнатной температуры.

Исходный образец после синтеза обладает практически аморфной структурой. На широком аморфном гало видны лишь признаки очень слабых кристаллических пиков (рисунок, кривая 1). После отжига при 200° в течение 1 ч эти пики усиливаются, и получается дифрактограмма с тремя кристаллическими максимумами $d_1=5,5 \text{ \AA}$; $d_2=3,93 \text{ \AA}$; $d_3=3,20 \text{ \AA}$ (кривая 2). Соответствующую этой дифракционной картине структуру назовем структурой II. После дальнейшего отжига при 200° в течение 4 ч помимо d_1 , d_2 и d_3 появляется слабый рефлекс $d \approx 4,75 \text{ \AA}$ (кривая 3), соответствующий рефлексу 110 в структуре I. После плавления при 350° и охлаждения дифрактограмма содержит все четыре основных рефлекса, соответствующие структуре I (рисунок, кривая 4).

Таким образом, для изученного поликетона характерны две кристаллические структуры. Кристаллизация исходного, аморфного после синтеза полимера при температурах ниже $T_{пл}=320^\circ$ приводит к образованию структуры II, для которой характерна дифракционная картина в виде трех максимумов d_1, d_2, d_3 . После плавления и охлаждения образуется структура I с четырьмя основными рефлексами. Структура I — общая для всех изученных полимеров этой серии [4, 6]. В промежуточных случаях на дифрактограммах имеются следы рефлексов обеих структур. В зависимости от температуры и длительности отжига соотношение структуры I и структуры II в образце может меняться. Структура I исследована достаточно подробно [3–6]. Что касается структуры II, то имеющиеся сейчас 3 рефлекса, конечно, недостаточны для уверенного определения элементарной ячейки. Наиболее простое предположение заключается в том, что в структуре II ячейка ромбическая, так же, как и в структуре I. Рефлексы d_1 и d_2 могут быть $d_1=d_{010}$ и $d_2=d_{200}$, тогда $d_3=d_{120}=3,20 \text{ \AA}$. В этом случае все три рефлекса d_1, d_2 и d_3 будут экваториальными, как это часто бывает в малоупорядоченных структурах полимеров. В результате для структуры II можно предположить элементарную ячейку $a=7,82; b=5,58$ и $c=10,0 \text{ \AA}, \rho_k=1,51 \text{ г}/\text{см}^3$. Эта ячейка похожа на ячейки других полиариленов [1–3]. Отличие такой структуры II от структуры I заключается в основном в отсутствии в ней симметричного расположения макромолекул. При наличии элементов симметрии, таких, как в структуре I, рефлекс 010 должен отсутствовать. Плотность кристаллитов $\rho_k=1,51 \text{ г}/\text{см}^3$ близка к известной плотности (равной $1,4 \text{ г}/\text{см}^3$) для структуры I. Различие структур I и II объясняется, вероятно, различными условиями кристаллизации. Взаимная укладка макромолекул, характерная для структуры II, возникает, по-видимому, только при синтезе. Структура I возникает при кристаллизации из расплава при высокой температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tabor B. G., Magre E. P., Boon J. // Europ. Polymer J. 1971. V. 7. № 11. P. 1127.
2. Цванкин Д. Я., Папков В. С., Дубовик И. И., Сергеев В. А., Неделькин В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 2. С. 366.
3. Boon J., Magre E. P. // Makromolek. Chem. 1969. B. 126. S. 130.
4. Dawson P. C., Bundell D. J. // Polymer. 1980. V. 21. № 5. P. 577.
5. Rueda D. R., Ania F., Richardson A., Ward J. M., Balta Calleja F. J. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 9. P. 258.
6. Hay J. N., Kemmish D. J., Langford J. I., Rae I. M. // Polymer Commun. 1985. V. 26. № 9. P. 283.
7. Гилева Н. Г., Золотухин М. Г., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Херхольд Х.-Х., Раабе Д. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 4. S. 282.

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

Поступила в редакцию
23.V.1988

УДК 541.64 : 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИ-1,2-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙМЕТИЛСУЛЬФАТА

Овчинников Ю. К., Винокурова Т. Д., Трофимов Н. А.,
Кряжев Ю. Г.

Химическая модификация полимеров, в том числе волокон, для придачи им новых, заранее заданных свойств — актуальное направление современной химии. Один из наиболее перспективных и эффективных методов решения этой задачи — синтез привитых сополимеров целлюлозы на основе вискозного волокна. Целесообразность использования для этих целей инициирующих систем на основе ксантогената целлюлозы (КЦ) и металлов переменной валентности, в частности системы КЦ — Cr (VI), была установлена в работе [1].

Привитая полимеризация в такой системе проходит с высокой скоростью, соизмеримой со скоростью формования, что позволяет получать привитые сополимеры непрерывным способом. При этом реакция протекает в свежесформованном волокне, структурообразование которого не закончено. Естественно, что на процесс структурообразования будут оказывать влияние условия синтеза, присутствие полимера и соединений хрома. При этом можно ожидать как равномерного, так и неравномерного распределения привитого полимера по объему волокна.

В данной работе приводятся результаты рентгеноструктурного анализа гидратцеллюлозных волокон, модифицированных привитой полимеризацией 1,2-диметил-5-винилпиримидинийметилсульфата (ДВПС) — водорасторимого ионогенного мономера, производимого промышленностью.

Исследования физико-механических показателей модифицированных волокон показали, что привитые сополимеры, содержащие до 15% ПДВПС, характеризуются более высокими значениями относительной разрывной прочности и удлинения (в 1,3—1,8 раза), чем гидратцеллюлозные волокна, полученные в аналогичных условиях. Интересно отметить, что привитые сополимеры обладают и меньшим набуханием в воде. Эти факты можно объяснить образованием более мелкокристаллической структуры и изменением степени упорядоченности целлюлозной составляющей [2], а также «залечиванием» привитым полимером дефектов формования.