

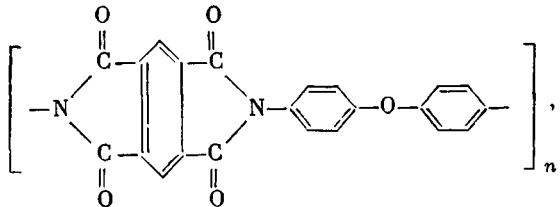
УДК 541.64:677.4:539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВОЛОКОН
ИЗ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ*Ш. Туйчиеев, Л. Н. Коржавин, О. Е. Прохоров,
Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель*

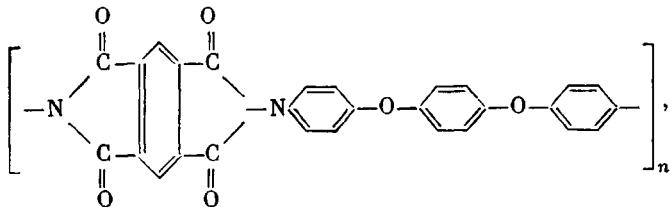
Высокая тепло- и термостойкость, хорошие механические и другие свойства ароматических полииimidов, с одной стороны, а с другой — необычность структуры, обусловленная наличием большого количества жестких циклов в основной цепи, вызывают все больший интерес к этому классу полимеров [1].

В данной работе приводятся результаты рентгенографического изучения следующих полииimidов.

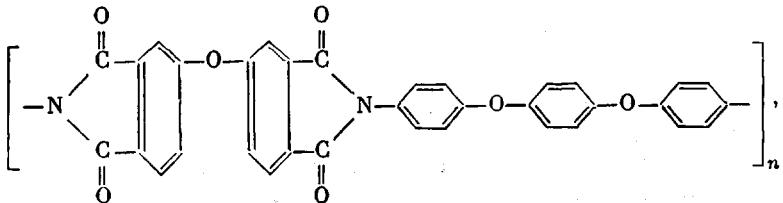
1) полииимид на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и диаминодифенилоксида — условное название «аримид ПМ»



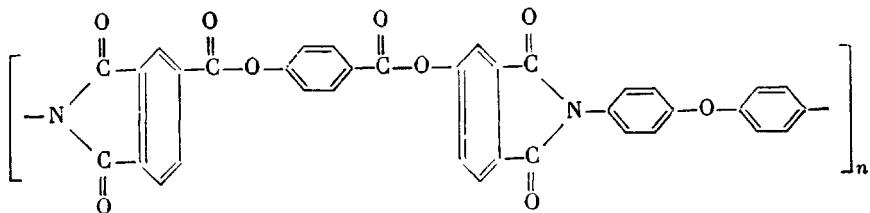
2) полииимид на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и бис-(4-аминофенилового эфира гидрохинона) — условное название «аримид ПФГ»



3) полииимид на основе 3,3', 4, 4'-тетракарбоксидифенилоксида и бис-(4-аминофенилового эфира гидрохинона) — условное название «аримид ДФО-ФГ»



4) полиэфироимид на основе парафенилен-бис-тремелитатдиангидрида и диаминодифенилового эфира — условное название «аримид ПЭИ»:



Материалы и методики

По литературным данным [1] получали соответствующие полиамидокислоты. Затем на лабораторном стенде из растворов полиамидокислот формировали волокна [2].

В результате прогрева исходных волокон при повышенных температурах происходила имидизация — превращение полиамидокислоты в полиимид [1].

Широкоугловые рентгенограммы получали на установке УРС-55^a; ионизационные измерения со щелевой коллимацией проводили на установке УРС-50ИМ. В обоих случаях использовали нестандартные держатели образцов. Волокна наматывали на металлические рамки с прорезью для прохода рентгеновых лучей. При ионизационных измерениях каждый образец кустировался по рефлексу MgO , находящемуся при угле $2\theta = 43^\circ 4'$ [3]. Таблетку из MgO толщиной 0,15 мм помещали в середину пучка волокон. Ошибка в измерениях θ не превышала $1'$.

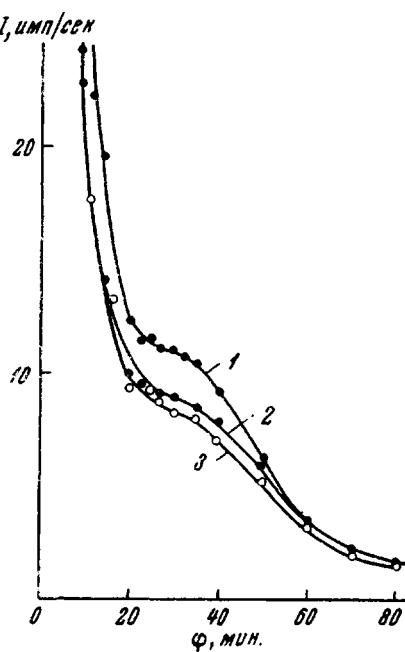
Измерения рассеяния под малыми углами проводили на специально приспособленной для этого установке УРС-50ИМ [4]. Во всех рентгеновских исследованиях использовали CuK_{α} -излучение, фильтрованное никелем.

Результаты и их обсуждение

Исходные полиамидокислотные волокна обладали аморфной структурой со слабо развитым одномерным порядком вдоль направления ориентации: наблюдалось лишь небольшое число рефлексов на меридиане текстуррентгенограмм и текстурированное аморфное гало (рис. 1). Термоимидизация сопровождается кристаллизацией, на рентгенограммах появляется большое количество независимых рефлексов (рис. 2—5).

При этом бросается в глаза существенное сходство рентгенограмм всех исследованных волокон. Следующие особенности рентгенограмм являются характерными.

Рис. 7. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в меридиональном направлении для волокон с различной степенью вытяжки из аримида ПФГ: 1 — 0; 2 — 100; 3 — 160%



Следующие особенности рентгенограмм являются характерными.

1. Большое количество рефлексов точно на меридиане (до 10 и более). Еще большее их число можно выявить при наклоне волокон к оси первичного рентгеновского пучка (рис. 3, б). Такое количество меридиональных рефлексов должно быть обусловлено не только большой длиной повторяющихся звеньев, но и высокой регулярностью макроцепей. Компонента тензора порядка Δ_{33} , согласно теории паракристаллов, характеризующая нарушения вдоль цепи [5], приблизительно равна 0,4 Å при общей длине повторяющихся звеньев около 20 Å.

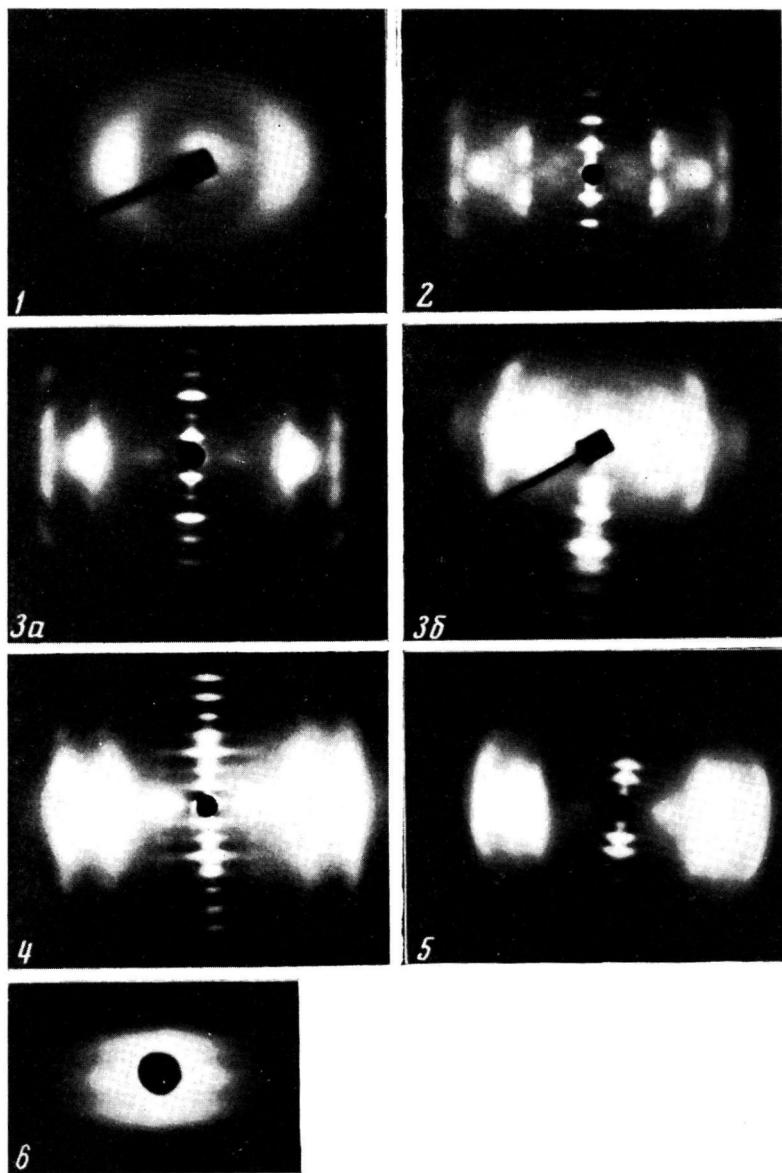


Рис. 1. Рентгенограмма волокна из полиамидаокислоты, соответствующей полимиду ПФГ. Здесь и далее использовано $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное никелем, расстояние образец — пленка 30 м.м; ось волокон — вертикальна, кроме рис. 3, б

Рис. 2. Рентгенограмма волокна из аримида ПМ

Рис. 3. Рентгенограмма волокна из аримида ПФГ (а) и из аримида ПФГ, у которого угол между осями первичного пучка и волокна $\sim 75^{\circ}$ (б)

Рис. 4. Рентгенограмма волокна из аримида ДФО—ФГ

Рис. 5. Рентгенограмма волокна из аримида ПЭИ

Рис. 6. Малоугловая фоторентгенограмма волокна ПМ. Расстояние образец — пленка 160 м.м (фотография увеличена)

2. Наличие линий двумерной дифракции [5], параллельных меридиану. По-видимому, это связано, не только с большой величиной поперечных размеров повторяющихся звеньев, но и со значительными изгибными нарушениями [5].

Обсудим несколько подробнее характер рассеяния вдоль меридиана текстуррентгенограмм.

Наблюдаемые меридиональные рефлексы — это отражения от диатронных кристаллографических плоскостей; при наклоне оси волокна к первичному пучку на угол $90 - \theta$ (θ — угол рассеяния) интенсивность рефлексов максимальна, а положение остается неизменным. При идеальной текстуре меридиональные рефлексы вообще не должны были бы быть видны без наклона волокна к оси пучка.

Меридиональные рефлексы сосредоточены в узких пределах по R (в цилиндрических координатах обратного пространства), а не размыты вдоль слоевых линий вплоть до самых дальних слоевых. Это может быть обусловлено большими поперечными размерами кристаллических участков фибрill и малостью сдвиговых нарушений в расположении макромолекул внутри кристаллитов. Последние характеризуются компонентами тензора порядка $\Delta_{23} = \Delta_{13}$, приблизительно равными $0,4 \text{ \AA}$ (без учета влияния поперечных размеров). Отсутствие сильных сдвиговых нарушений могут способствовать сильные полярные взаимодействия между соседними цепями [6].

Несмотря на хороший порядок вдоль оси волокна, поперечная упаковка, очевидно, не очень совершенна (большие нарушения сетки [5]), так как экваториальные рефлексы весьма размазаны и число их невелико.

На малоугловых рентгенограммах не наблюдается сильных рефлексов, если термообработка не сопровождается значительной деструкцией полимера. При стандартных условиях термообработки ПФГ и ПМ, принятых ранее (370° , 45 мин.) [7], потери веса волокон составляют менее 10%, а на малоугловых рентгенограммах наблюдается слабый рефлекс штриховой формы (рис. 6). Интенсивность рефлекса еще более понижается с ростом степени вытяжки волокон (рис. 7). Большой период в волокнах ПФГ, ДФО—ФГ и ПМ составляет ~ 130 , ~ 130 и $\sim 180 \text{ \AA}$ соответственно.

Результаты ионизационных измерений вдоль меридиана текстур-рентгенограмм

Слоевая линия, №	2θ	$d, \text{\AA}$	$I, \text{ усл. ед.}$
А р и м и д П М			
2	5°32'	31,92	100
4	11°5'	31,94	30
6	16°39'	31,96	10
8	22°15'	31,86	10
10	27°56'	31,92	10
$d_{cp} = 31,92 \text{ \AA}; \beta_{1/2} = 9,2; L = 32 \text{ \AA}$			
А р и м и д П Ф Г			
1	4°10'	21,18	100
2	8°21'	21,18	3
3	12°31'	21,22	50
4	16°44'	21,19	30
5	20°56'	21,19	50
6	25°13'	21,21	10
7	29°28'	21,21	40
8	33°5'	21,19	15
9	38°15'	21,20	10
10	42°36'	21,22	15
11	47°10'	21,19	25
$d_{cp} = 21,20 \text{ \AA}; \beta_{1/2} = 11,2^\circ; L = 21 \text{ \AA}$			
А р и м и д ДФО — ФГ			
1	3°24'	25,95	55
2	6°48'	26,00	50
3	10°13'	26,07	100
4	13°38'	25,98	25
5	17°3'	26,01	20
6	—	—	—
7	23°47'	26,10	30
8	27°28'	25,98	45
$d_{cp} = 26,01 \text{ \AA}; \beta_{1/2} = 8,5^\circ$			
А р и м и д П Э И			
1	—	—	—
2	6°11'*	28,46	100
3	9°15'	28,62	40
4	—	—	—
5	15°21'	28,70	30
6	—	—	—
7	21°36'	28,71	30
$d_{cp} = 28,68 \text{ \AA}; \beta_{1/2} = 9,3^\circ$			

* Этот угол завышен из-за наложения довольно сильного рефлекса от незаклиниченной полиамидокислоты. Поэтому соответствующее межплоскостное расстояние при определении среднего значения в расчет не принимали.

Таким образом, модель надмолекулярной структуры полииидных волокон можно представить себе в виде широких, но разрыхленных фибр; доля проходных молекул, по-видимому, близка к 100%. Такая модель, казалось бы, должна обеспечить хорошие механические свойства системы, высокую прочность и гибкость.

Однако нам представляется, что прочность полииидных волокон ($\sim 100 \text{ кГ/мм}^2$ [7]) оказывается сравнительно невысокой.

По-видимому, это объясняется недостаточно хорошей ориентацией *c*-осей кристаллитов. Результаты измерений полуширины распределения

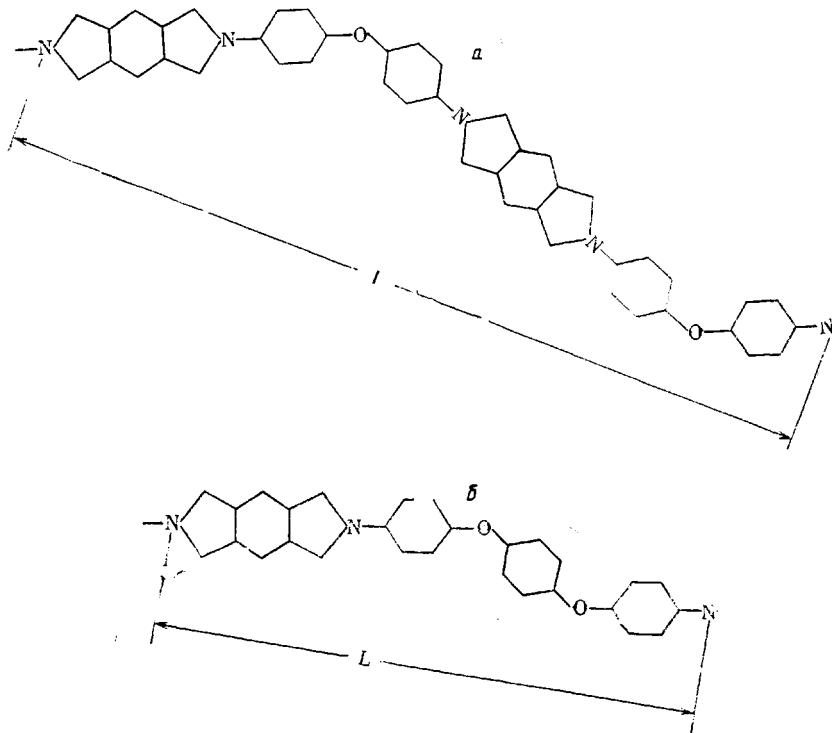


Рис. 8. Схемы наиболее вытянутых конформаций повторяющихся звеньев макромолекул полииидов: *a* — ПМ; *b* — ПФГ

нормалей к диатропным плоскостям приведены в таблице. Очевидно, наличие больших жестких циклов препятствует высокой ориентации макромолекул и кристаллитов.

В заключение приводим результаты ионизационных измерений вдоль меридиана текстуррентгенограмм. В таблице введены обозначения: *d* — межплоскостное расстояние, вычисленное по формуле Брэгга; *I* — интенсивность в пике рефлекса; *L* — длина проекции одной из наиболее вытянутых (и представляющих наибольшую реальную) конформаций повторяющегося звена (рис. 8) на ось молекулы, оцененная с помощью собранных сферических атомных моделей «эугон» венгерского производства (для построения моделей молекул полииидов атомные модели «эугон» весьма неудобны, так как пятичленные циклы получаются очень напряженными); $\beta_{1/2}$ — полуширина распределения ориентации нормалей к диатропным плоскостям.

Очевидно, из-за наличия у молекул ПМ винтовой оси 2₁ все нечетные рефлексы не видны. Вытянутая конформация молекул ПМ — это зигзаги с очень длинными прямыми участками. Поэтому молекулы ПМ должны обладать значительно худшей способностью к ориентации, а волокна из

него — худшими механическими свойствами, чем в случае аримида ПФГ. Это соответствует действительности [6].

Полученные значения периодов идентичности структуры вдоль оси волокон из ПМ и ПФГ позволяют свести набор возможных конформаций всего к нескольким наиболее вытянутым конформациям макромолекул, длины проекций которых на ось молекулы мало или совсем не различаются. В случае других волокон набор возможных конформаций по-прежнему остается довольно широким.

Полученные значения β_{12} свидетельствуют о том, что наличие больших жестких циклов препятствует высокой ориентации макромолекул и кристаллитов.

Авторы искренне признательны М. М. Котону, Н. А. Адровой и Ф. С. Флоринскому за предоставление исходных продуктов для получения полиимидов.

Выводы

1. Получены фоторентгенограммы волокон из четырех ароматических полиимидов. Все рентгенограммы имеют общие характерные черты: на меридиане наблюдается большое число (более 10) четких рефлексов; наблюдаются линии двумерной дифракции, параллельные меридиану. Первое обусловлено высокой регулярностью чередования повторяющихся звеньев, а второе — значительными изгибными нарушениями.

2. Получены значения периодов идентичности вдоль оси волокна; эти значения хорошо согласуются с длинами повторяющихся звеньев (в наиболее вытянутой конформации некоторых полимеров), оцененных по длинам межатомных связей и углам между ними и с помощью сферических атомных моделей типа «эугон».

3. Предложена модель надмолекулярного строения волокон из исследованных полиимидов, удовлетворительно коррелирующая с их термомеханическими свойствами.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
2. Л. Н. Коржавин, Й. М. Пырков, А. Я. Сорокин, С. Я. Френкель, Ж. прикл. химии, 38, 1894, 1965.
3. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952, стр. 188.
4. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, Н. А. Адрова, Высокомолек. соед., 8, 278, 1966.
5. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 214; 276.
6. М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Ш. Гуйчиев, Н. А. Адрова, Ф. С. Флоринский, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 12, 641, 1970.
7. З. Г. Оприц, Г. И. Кудрявцев, Л. Н. Коржавин, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1970, № 3, 61.

A X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE STRUCTURE OF SEVERAL POLYIMIDE FIBERS

*Sh. Tuichiev, L. N. Korzhavin, O. E. Prokhorov, B. M. Ginzburg,
S. Ya. Frenkel*

Summary

A small and wide angle X-ray diffraction study of the structure of several polyimide fibers was carried out. Calculated repeating space values of interatomic bond lengths for several elongated macrochain conformations were compared with the experimentally found values along the C axis. The influence of the degree of stretching on the small angle X-ray diffraction was studied. A supermolecular model of polyimide organization was proposed.