

УДК 539.26:552.125

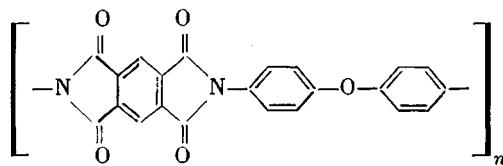
РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
СТРУКТУРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

*Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург,  
Ш. Туйчиев, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель*

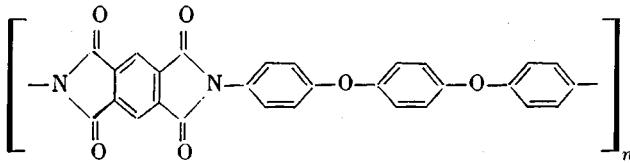
Первые сообщения, касающиеся кристаллического состояния полиимидов, были опубликованы в работах [1, 2]. В работе [3] указано, что некоторые полиимиды способны к кристаллизации, однако, никаких данных о кристаллической структуре не приведено. В работе [4] проведено рентгенографическое изучение структуры полипиромеллитимида, определена элементарная ячейка, а в работе [5] приведены рентгенограммы ориентированных волокон различных полиимидов и рассчитаны периоды вдоль оси цепи. Более полных структурных исследований по полиимидам пока не известно.

В данной работе проведено рентгенографическое изучение структуры четырех ароматических полиимидов различного химического строения\*.

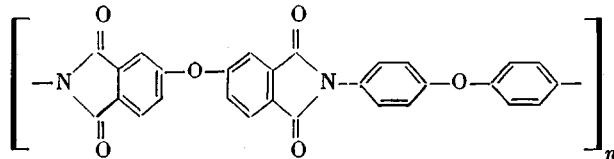
1. Полиимид на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и диаминодифенилоксида — полиимид ПМ



2. Полиимид на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и бис-(4-аминофенилового эфира гидрохинона) — полиимид ПФГ



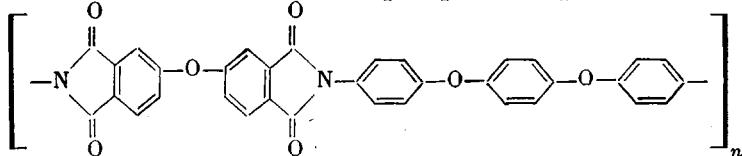
3. Полиимид на основе 3,3',4,4'-тетракарбоксidiфенилоксида и диаминодифенилоксида — полиимид ДФО



\* Авторы признательны М. М. Котону, Н. А. Адровой и Ф. С. Флоринскому за предоставление исходных материалов для получения волокон из ПМ, ПФГ и ДФО-ФГ.

аминофенилового эфира гидрохинона) — полииимид ДФО-ФГ

4. Полииимид на основе 3,3'4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и бис-(4-



Основная задача данной работы состояла в определении элементарной ячейки этих полииимидов и изучении характера ориентации.

Рентгеновские исследования проводили с помощью фотографической и ионизационной регистрации. Образцы для исследования были использованы в виде высокоориентированных волокон и пленок, полученных по методикам, описанным в работах [5, 6]. Полииимид ПМ был в виде волокна и одноосноориентированной пленки. Текстура кристаллитов в ориентированной пленке ПМ аксиальная. Полииимиды ПФГ и ДФО-ФГ применялись в виде волокон, полииимид ДФО — в виде одноосноориентированной пленки. Текстура кристаллитов в ней аксиально-плоскостная.

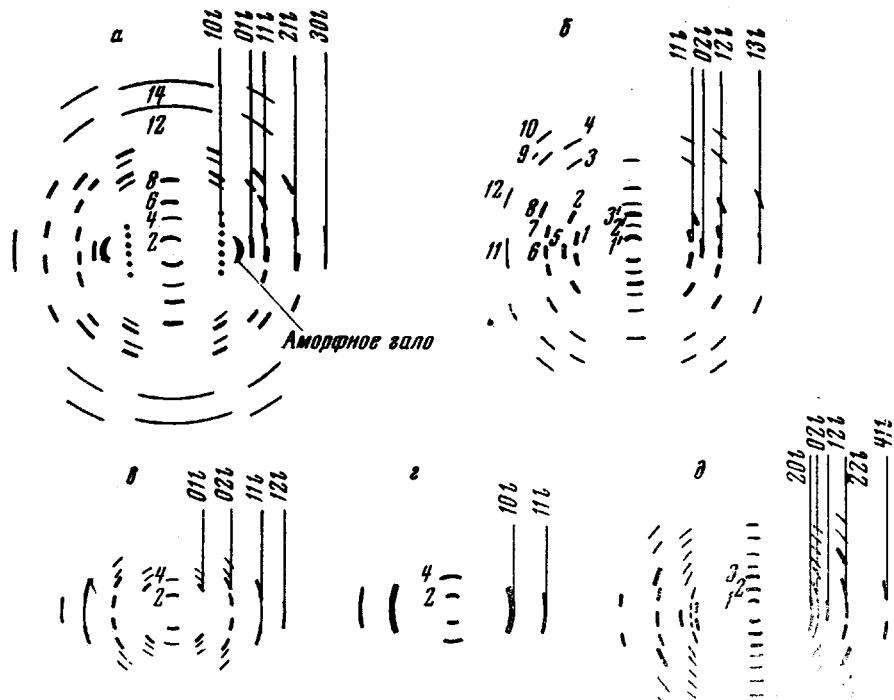


Рис. 2. Схематическое расположение рефлексов на рентгенограммах

**Структура ПМ.** Рентгенограмма высококристаллического ориентированного полииимида ПМ приведена на рис. 1, а (см. вклейку к стр. 1195). Схематическое расположение рефлексов — на рис. 2, а. Следует подчеркнуть наличие очень дальних рефлексов — вдоль оси текстуры видны рефлексы при прямой съемке вплоть до 12-слоевой линии, а в экваториальной плоскости при съемке на цилиндрическую кассету проявляются рефлексы с  $d = 1,49 \text{ \AA}$ . Текстура кристаллитов в пленке аксиальная, ось текстуры совпадает с направлением вытяжки. Период вдоль оси, рассчитанный по

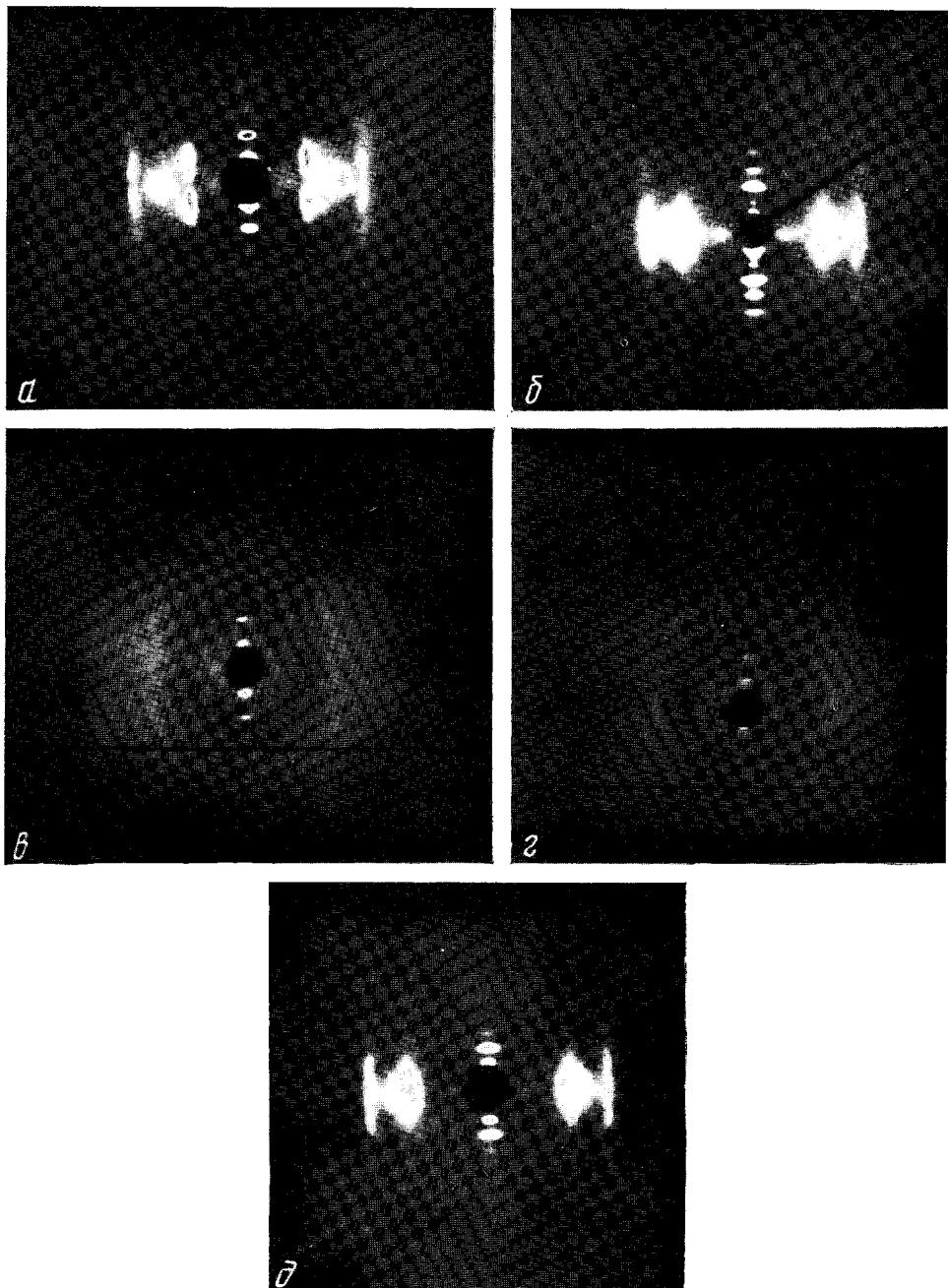


Рис. 1. Рентгенограммы полипимидов. Здесь и на рис. 2: *α* — ПМ, *β* — ПФГ, *ε* — ДФО «в лоб», *γ* — ДФО «в бок», *δ* — ДФО-ФГ

меридиональным рефлексам  $00l$ , равен 16 Å. Однако рефлексы  $hkl$  расположены на слоевых, которым соответствует период 32 Å. Это означает, что существует винтовая ось второго порядка вдоль оси полимерной цепи.

Наличие винтовой оси второго порядка приводит к тому, что ось цепи располагается перпендикулярно к решетке центров цепей (к экваториальной плоскости  $ab$ ). В таком случае рефлексы на рентгенограмме, расположенные

Таблица 1  
Межплоскостные расстояния

ПМ				ПФГ				ДФО				ДФО-ФГ			
$d_{\text{эк}}$	$I$	$hkl$	$d_{\text{рас}}$												
6,21	с	101	6,18	4,66	с	110	4,66	8,26	ср	013	8,32	5,14	ср	200	5,14
5,88	с	102	5,90	4,14	сл	112	4,10	7,20	сл	014	7,24	4,61	с	020	4,61
5,46	сл	103	5,46	2,74	сл	117	2,73	6,34	сл	015	6,30	4,02	сл	023	4,07
3,75	сл	107	3,71	2,42	сл	117	2,44	5,18	ср	021	5,24	3,72	сл	024	3,76
3,38	ср	108	3,38	4,16	с	020	4,16	4,63	ср	024	4,63	3,54	сл	025	3,43
3,12	сл	109	3,09	3,32	ср	120	3,34	4,37	сл	025	4,32	3,14	сл	026	3,17
2,87	с	1010	2,83	3,26	с	121	3,27	4,02	сл	026	4,07	2,66	сл	028	2,62
3,97	с	010	3,97	2,94	с	123	2,94	5,02	с	100	5,02	2,33	сл	0210	2,30
3,14	сл	016	3,17	2,42	сл	127	2,38	4,16	сл	110	4,16	4,10	с	120	4,10
2,59	сл	118	2,58	2,20	сл	127	2,18	3,27	сл	120	3,27	3,61	ср	220	3,56
2,45	ср	212	2,45	2,0	ср	130	2,51	2,63	сл	130	2,63	3,48	сл	222	3,43
2,21	сл	216	2,24	2,32	сл	133	2,31	2,15	сл	140	2,15	3,11	сл	224	3,07
2,14	сл	300	2,10	1,98	сл	230	1,97					2,80	сл	226	2,70
1,86	сл	310	1,83	1,67	сл	240	1,67					2,40	сл	228	2,35
1,69	сл	220	1,68									3,31	сл	220	3,33
1,49	сл	320	1,47									2,75	сл	320	2,68
												2,46	ср	410	2,44
												2,30	сл	040	2,30
												1,98	сл	510	1,99

Примечание. с — сильный;ср — средний, сл — слабый.

Таблица 2  
Значение параллельной составляющей векторов обратного пространства для ПФГ

Реф-лекс	$H_{\parallel}$	$\frac{1}{H_{\parallel}}$	$l$	$l = \frac{H_{\parallel} + \delta}{c^*}$	Реф-лекс	$H_{\parallel}$	$\frac{1}{H_{\parallel}}$	$l$	$l = \frac{H_{\parallel} + \delta}{c^*}$
1	0,027	37,2	0,7	0	8	0,1670	6,02	3,6	3,0
2	0,1150	8,7	2,5	2	9	0,298	3,36	6,4	7,0
3	0,298	3,36	6,45	7,0	10	0,350	2,86	7,7	7,0
4	0,352	2,84	7,6	7,0	12	0,1665	6,00	3,6	3,0
7	0,0734	13,65	1,6	1,0					

женные на столбцах, параллельных меридиану, будут иметь одни и те же индексы  $h$  и  $k$  и будут отличаться только индексом  $l$  (рис. 2, а).

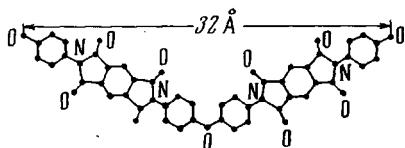
В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния для всех рефлексов. Эти расстояния индицируются достаточно хорошо, если рассматривать экваториальную решетку прямоугольной с параметрами  $a = 6,31$  и  $b = 3,97$  Å. Одной ячейке принадлежит одна макромолекула,  $z = 2$ , пространственная группа  $P2_1$ .

Плотность кристаллитов, рассчитанная по приведенным здесь параметрам, равна 1,56 г/см<sup>3</sup>, плотность пленки ПМ колеблется в пределах 1,42—1,45 г/см<sup>3</sup>.

Следует указать, что кроме приведенных в табл. 1 экваториальных рефлексов на рентгенограмме наблюдается еще один размытый рефлекс с  $d = 4,7-4,9$  Å. Поскольку он не укладывается в ячейку, мы предполо-

жили, что этот рефлекс получается в результате дифракции на ориентированных аморфных участках полимера, тем более, что среднее межплоскостное расстояние для аморфного ПМ равно 4,80 Å.

Наличие винтовой оси второго порядка у полимерной цепи говорит о том, что конформация молекулы типа зигзага. Вдоль оси полимерной цепи располагаются два химически повторяющихся полимерных звена, поворот цепи происходит по связям С—О—С. Вероятнее всего, пиромеллитимидная часть мономерного звена имеет плоскую конфигурацию [7]. Расчет длины мономерного звена по известным длинам связей и валентным углам дает 18,0 Å. Длина проекции мономерного звена на направление оси цепи равна 16 Å. Следовательно, ось мономерного звена находится под углом 27° к направлению оси полимерной цепи, и валентный угол кислорода, по которому происходит поворот цепи, равен 126°.



Таким образом, пространственная решетка полииамида ПМ ромбической сингонии, параметры ячейки  $a = 6,31$ ,  $b = 3,97$ ,  $c = 32$  Å,  $z = 2$ . Молекула обладает винтовой осью второго порядка и проходит вдоль оси текстуры.

**Структура ПФГ.** Полииамид ПФГ отличается по химическому строению от полииамида ПМ тем, что к мономерному звену через кислород присоединяется еще один фенил. При этом может исчезнуть винтовая ось второго порядка. И в самом деле, на рентгенограмме волокна ПФГ (рис. 1, б, 2, б) расстояние между соседними рефлексами, находящимися на одном столбце, параллельном меридиану, и соответствующим слоевым  $l$  и  $l + 1$ , равно расстоянию между рефлексами  $00l$ . Период, рассчитанный по рефлексам  $00l$ , равен 21,6 Å.

Межплоскостные расстояния для всех наблюдаемых рефлексов приведены в табл. 1. Рефлексы в ПФГ так же, как и в ПМ, расположены на столбцах, так что проекция векторов обратной решетки на экваториальную плоскость ( $H_{\perp}$ ) для рефлексов одного столбца ( $hk0$ ,  $hk1 \dots hkl$ ) будет постоянна. В результате получим небольшой набор значений  $H_{\perp}$ , которые хорошо индицируются, если принять экваториальную решетку прямоугольной с параметрами  $a = 5,64$  и  $b = 8,30$  Å.

При индицировании рефлексов типа  $hkl$  была обнаружена некоторая сложность. Как мы выше отметили, расстояние между слоевыми линиями равно параметру обратной решетки вдоль меридиана, но при расчете оказывается, что ни один рефлекс не лежит точно на слоевой, рассчитанной от экваториальной плоскости. В табл. 2 приведены значения координат в обратном пространстве вдоль оси текстуры ( $H_{\parallel}$ ) для всех рефлексов, пронумерованных по рис. 2, б, и рассчитанные соответственно расстояния вдоль оси в прямой решетке  $\frac{1}{H_{\parallel}}$ .

Как видно из данных, приведенных в третьем столбце табл. 2, все немеридиональные рефлексы не могут попасть на слоевые линии, соответствующие меридиональным рефлексам с периодом 21,6. Если формально определить номера слоевых линий, соответствующие каждому рефлексу, т. е. величины  $21,6 / \frac{1}{H_{\parallel}}$ , то мы не получаем целочисленных значений  $l$  (столбец 4, табл. 2).

В таком случае, когда получаются дробные значения слоевых, можно предположить, что истинный период вдоль оси  $c$  в несколько раз превосходит то значение, которое получается по рефлексам  $00l$ . В этом случае должно быть хотя бы несколько рефлексов, расположенных на слоевых линиях, соответствующих высоким порядкам отражения от периодичности  $21,6 \text{ \AA}$ . Однако в табл. 2 нет ни одного целого числа  $l$ .

Другое объяснение заключается в том, что ось  $c$  не перпендикулярна плоскости  $ab$ . Вдоль направления меридиана направлена ось  $c^*$ . Ось  $c$  не совпадает с осью  $c^*$  и направлена под углом к направлению вытяжки. Плоскость  $ab$  совпадает с экваториальной плоскостью, но плоскость  $a^*b^*$ , будучи перпендикулярной оси  $c$ , не будет совпадать с экваториальной плоскостью  $ab$ .

Для того, чтобы определить, как ориентирована в пространстве ось  $c$ , необходимо найти ориентацию плоскости  $a^*b^*$ , т. е. расположение осей  $a^*$  и  $b^*$ .

Вернемся к рентгенограмме ПФГ. Первый рефлекс столбца  $11l$  расщеплен, высота этого рефлекса над экватором в обратном пространстве равна  $H_{\parallel} = 0,027 \text{ \AA}^{-1}$ , что соответствует периоду  $37,2 \text{ \AA}$ . Первый рефлекс второго столбца (рефлекс 5, рис. 2, б) расположен точно на экваторе и имеет индекс 020. Следовательно, ось  $b^*$  перпендикулярна оси  $c^*$ . Остается выяснить ориентацию оси  $a^*$ . Если ось  $a^*$  будет направлена под определенным углом к экваториальной плоскости, то узел обратной решетки 100 будет приподнят над экватором на некоторую величину  $\delta$  в обратном пространстве. При этом узел 110 будет приподнят на ту же величину  $\delta$ , поскольку ось  $b$  остается в экваториальной плоскости (рис. 3). Если рефлекс 110 приподнят на величину  $\delta$ , тогда на ту же величину должны быть смещены и все остальные рефлексы  $11l$ . Для примера рассмотрим, на какой слоевой находится рефлекс 4 (рис. 2, б). Высота этого рефлекса над экватором в обратном пространстве равна  $H_{\parallel} 0,352 \text{ \AA}^{-1}$ . Вычитая из этой величины значение  $\delta = 0,027 \text{ \AA}^{-1}$ , получим  $0,325 \text{ \AA}^{-1}$ . Разделив на параметр  $c^* = 0,0465 \text{ \AA}^{-1}$  ( $c^* = 1/21,6$ ), получим 7,01. Значит, этот рефлекс лежит на седьмой слоевой линии. Такой же расчет сделан для всех рефлексов, приведенных на рис. 2, б; полученные значения  $l$  приведены в табл. 2 (столбец 5).

При такой текстуре рефлексы от узлов  $hkl$  и  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  не будут совпадать друг с другом. Узлы  $hkl$  и  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  дадут по два рефлекса (рис. 4). Поэтому вдоль столбца, параллельного меридиану, располагаются пары рефлексов, соответствующих одной слоевой линии. Расстояние между этими рефлексами вдоль оси текстуры —  $2\delta$ ; например, между рефлексами 3 и 4, 9 и 10. Некоторые рефлексы сливаются, и эти пары не всегда удается выявить.

Таким образом, вдоль оси текстуры направлена не ось  $c$ , а ось  $c^*$ . Поскольку ось  $c$  направлена под углом к оси  $c^*$ , период вдоль оси элементарной ячейки будет несколько больше, чем  $21,6 \text{ \AA}$  и определяется углом наклона оси  $c$  к  $c^*$ . Из результатов обработки экспериментальных данных следует, что ось  $c$  наклонена к экваториальной плоскости на угол  $8^{\circ}40'$ .

Угол  $\beta^*$  между осями  $c^*$  и  $a^*$  равен  $81^{\circ}20'$ . Остальные углы — прямые. Следовательно, ячейка моноклинная. Ось  $c$  наклонена в плоскости  $ac$  и составляет угол  $8^{\circ}40'$  с направлением  $c^*$ . Период вдоль оси  $c$  равен  $21,8 \text{ \AA}$ . Разница между периодами, приходящимися на элементарное звено оси

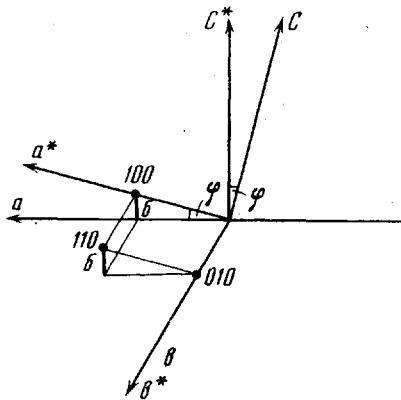
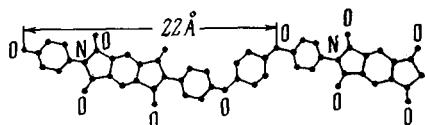


Рис. 3. Ориентация обратной решетки относительно прямой решетки для ПФГ

цепи в ПМ и ПФГ получается равной 5,8 Å, что несколько превосходит длину оксифенильной группы, равную 5,6 Å. Такое увеличение периода объясняется тем, что в структуре ПФГ нет винтовой оси второго порядка, и ось полимерной цепи может находиться под меньшим углом к пиromеллитному участку повторяющегося звена. Если предположить, что угол при кислороде 126°, как в ПМ, то длина молекулы вдоль оси цепи окажется порядка 22 Å, а угол между пиromеллитной частью и осью цепи будет равен 12°.



Итак, параметры ячейки следующие:  $a = 5,64$ ,  $b = 8,30$ ,  $c = 21,8$  Å,  $\beta = 98^{\circ}40'$ , количество цепей, проходящих через ячейку, равно 2,  $z = 2$ ,

плотность кристаллической фазы  $\rho = 1,550$  г/см<sup>3</sup>, плотность полимера равна 1,400 г/см<sup>3</sup> [3]. Ось молекулы наклонена на угол 8°40' к оси текстуры. Вдоль оси текстуры проходит ось  $c^*$ .

**Структура ДФО.** В основной цепи полимида ДФО, по сравнению с ПМ, имеется еще одна простая эфирная группировка (в диангидридном компоненте). Она придает дополнительную гибкость цепи и делает полимер эластичным.

Однако появление дополнительной степени подвижности в цепи не привело к повышению способности материала к кристаллизации. Получить высококристаллическую, хорошо ориентированную пленку довольно сложно. Во всех случаях четкость картины дифракции на ДФО намного хуже, чем на ПМ.

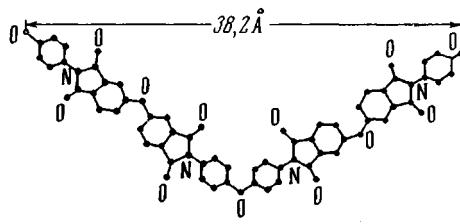
Рис. 4. Схема появления двойных рефлексов с одним и тем же  $l$

С другой стороны, появление этой эфирной связи не привело к большим конформационным изменениям в кристаллической фазе. Полимерная цепь в кристаллическом ДФО имеет также винтовую ось второго порядка. Период по рефлексам  $00l$  равен 19,1 Å, а слоевые на рентгенограмме расположены в два раза чаще, т. е. истинный период 38,2 Å, ось цепи (ось  $c$ ) параллельна направлению растяжения и перпендикулярна к плоскости  $ab$ .

Экваториальная решетка не прямоугольная. Угол моноклинности равен 103°40',  $a = 5,17$ ,  $b = 10,85$  Å. Количество полимерных цепей, проходящих через ячейку, равно 2.

Результаты по индицированию рентгенограмм, снятых в двух направлениях (рис. 1, в, г и 2, в, г), приведены в табл. 1. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных межплоскостных расстояний и рассчитанных по предложенной выше ячейке. Следует подчеркнуть, что в случае ДФО мы получили аксиально-плоскостную текстуру, плоскость [010] лежит в плоскости пленки, а [100] в плоскости, перпендикулярной к плоскости пленки, по-видимому, говорит о большой асимметрии в межмолекулярном взаимодействии полимерных цепей.

Наличие у полимерной цепи ДФО винтовой оси второго порядка, как и в ПМ, говорит о том, что конформация цепи зигзагообразна.



Таким образом, пространственная ячейка полииамида ДФО моноклинная. Параметры ячейки следующие:  $a = 5,17$ ,  $b = 10,85$ ,  $c = 38,20 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 103^\circ 40'$ ,  $z = 4$ . Плотность кристаллитов равна  $1,50 \text{ г}/\text{см}^3$ . Плотность кристаллической пленки ДФО равна  $1,38 \text{ г}/\text{см}^3$  [3]. Молекулы обладают винтовой осью второго порядка и направлены вдоль оси текстуры. Ось  $a$  направлена перпендикулярно плоскости вытянутой пленки. Текстура кристаллитов — аксиально-плоскостная.

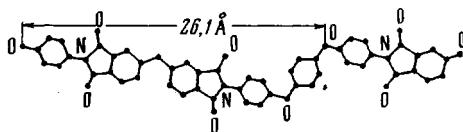
**Структура ДФО-ФГ.** Полииамид ДФО-ФГ отличается от ДФО тем, что у него удлинено химически повторяющееся звено на оксифенильную группу. Для этого полимера наблюдаются те же самые изменения в структуре, какие наблюдались при переходе от ПМ к ПФГ. Если при переходе от ПМ к ПФГ исчезала винтовая ось второго порядка, присущая молекуле, то здесь также добавление оксифенильной группы приводит к устраению винтовой оси второго порядка. В то же время ДФО-ФГ резко отличается от ДФО способностью к кристаллизации. На рентгенограмме волокон из ДФО-ФГ довольно много рефлексов как вдоль оси текстуры, так и в экваториальной плоскости. Период вдоль оси текстуры, полученный по рефлексам  $00l$  (рис. 1,  $g$ ,  $\delta$ ), равен  $26 \text{ \AA}$  и совпадает с периодом оси, полученным по слоевым линиям. Параметры экваториальной решетки следующие:  $a = 10,52$ ,  $b = 9,45 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 98^\circ 20'$ .

Совпадение рассчитанных межплоскостных расстояний для рефлексов  $hk0$  с экспериментальными для этого полимера несколько хуже, чем для всех предыдущих (табл. 1). Число полимерных цепей, проходящих через ячейку, равно 4.

В этом полимере, как и в ПФГ, угол между осями  $c^*$  и  $a^*$  отличен от  $90^\circ$ . Поскольку на меридиане четко видны узлы  $00l$ , можно с уверенностью сказать, что ось  $c^*$  направлена вдоль оси волокна. При расчете высот рефлексов  $hkl$  особых расхождений с периодом, рассчитанным по рефлексам  $00l$ , не наблюдалось. Однако первый рефлекс с индексом 200 не находится на экваторе, он расщеплен, и его максимум приподнят на некоторую величину в обратном пространстве, которой в прямом соответствует величина  $56 \text{ \AA}$ . Можно предположить, что ось  $a^*$  направлена не по экватору, а под некоторым углом к нему, равным в данном случае  $5^\circ 20'$ . Следовательно, и ось  $c$  тоже наклонена на  $5^\circ 20'$  к оси  $c^*$ , что приведет к увеличению периода вдоль оси  $c$  на  $0,1 \text{ \AA}$ , т. е.  $c = 26,1 \text{ \AA}$ .

В результате малых значений сдвигов происходит слияние рефлексов  $hkl$  и  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  в один рефлекс, что приводит к некоторой размытости рефлекса, но не к смещению его центра. Это верно также для рефлексов  $22l$ .

Таким образом, в полииамиде ДФО-ФГ, как и в ПФГ, ось цепи (ось  $c$ ) отклоняется от перпендикуляра к экваториальной решетке центров цепей (осей  $c^*$ ), угол между ними равен  $5^\circ 20'$ . Разница между значениями периодов вдоль оси цепи в ДФО-ФГ и ДФО составляет  $6,9 \text{ \AA}$ , что намного больше длины дополнительного участка кислород — фенил ( $5,6 \text{ \AA}$ ). Такое резкое увеличение периода вдоль оси цепи происходит в результате того, что в ДФО-ФГ, как и в ПФГ, направление основного участка повторяющего звена составляет угол  $12^\circ$  с осью цепи ( $z$ ).



Поскольку два угла в решетке ( $\beta$  и  $\gamma$ ) отличны от  $90^\circ$ , пространственная ячейка полииамида ДФО-ФГ триклиническая. Параметры ячейки следующие:  $a = 10,52$ ,  $b = 9,45$ ,  $c = 26,1 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 95^\circ 20'$ ,  $\gamma = 98^\circ 20'$ ,  $z = 4$ . Плотность кристаллитов равна 1,455, полимера —  $1,38 \text{ g/cm}^3$  [3]. Ось молекулы находится под углом  $5^\circ 20'$  к оси текстуры. Вдоль оси текстуры проходит ось  $c^*$ .

### Выводы

1. Пространственная ячейка полииамида на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и диаминодифенилоксида ромбическая, параметры ячейки следующие:  $a = 6,31$ ,  $b = 3,97$ ,  $c = 32 \text{ \AA}$ ,  $z = 2$ . Молекула обладает винтовой осью второго порядка и проходит вдоль оси текстуры.

2. Пространственная ячейка полииамида на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и бис-(4-аминофенилового эфира гидрохинона) моноклиническая, параметры ячейки следующие:  $a = 5,64$ ,  $b = 8,30$ ,  $c = 22 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98^\circ 40'$ ,  $z = 2$ . Ось молекулы находится под углом  $8^\circ 40'$  к оси текстуры.

3. Пространственная ячейка полииамида на основе 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и диаминодифенилоксида моноклиническая, параметры ячейки следующие:  $a = 5,17$ ,  $b = 10,85$ ,  $c = 38,20 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 103^\circ 40'$ ,  $z = 4$ . Молекула обладает винтовой осью второго порядка.

4. Пространственная ячейка полииамида на основе 3,3',4,4'-тетракарбоксилфенилоксида и бис-(4-аминофенилового эфира гидрохинона) триклиническая, параметры ячейки следующие:  $a = 10,52$ ,  $b = 9,45$ ,  $c = 26,1 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 95^\circ 20'$ ,  $\gamma = 8^\circ 20'$ ,  $z = 4$ . Вдоль оси текстуры проходит ось  $c$ . Ось молекулы находится под углом  $5^\circ 20'$  к оси текстуры.

Научно-исследовательский институт пластмасс  
Институт элементоорганических соединений АН СССР  
Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26 X 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Sroog, R. J. Gagnier, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1373, 1965.
2. R. Ikeda, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 453, 1966.
3. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полииамиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
4. Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Л. А. Игонин. Высокомолек. соед., **B11**, 779, 1969.
5. Ш. Туйчиев, Л. Н. Коржавин, О. Е. Прохоров, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A13**, 1463, 1971.
6. Е. Г. Лурье, В. Б. Конвига, М. Л. Лебединская, Л. Г. Казарян, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Производство и переработка пластмасс, НИИТЭХим, 1970, стр. 94.
7. C. S. Peterson, *Acta chem. scand.*, **23**, 2389, 1969.

### X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF AROMATIC POLYIMIDES

*L. G. Kazaryan, D. Ya. Tsvankin, B. M. Ginzburg, Sh. Tuychiev,  
L. N. Korzhavin, S. Ya. Frenkel'*

Summary

A study has been made of the crystalline structure of four aromatic polyimides based on: I. pyromellitic dianhydride (PD) and diaminodiphenyl oxide (DO); II. PD and hydroquinone bis(4-aminophenyl) ether (HBE); III. 3,3',4,4'-tetracarboxyphenyl oxide (TDO) and DO; IV. TDO and HBE. The following parameters of lattice unit cells have been found: I. rhombic unit cell,  $a = 12,62 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,94 \text{ \AA}$ ,  $c = 32 \text{ \AA}$ ,  $z = 8$ . The molecule has a second-order helicoidal axis; II. monoclinic unit cell,  $a = 5,64 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,30 \text{ \AA}$ ,  $c = 21,8 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98^\circ 40'$ ,  $z = 2$ ; III. monoclinic unit cell,  $a = 5,17 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,85 \text{ \AA}$ ,  $c = 38,2 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 103^\circ 40'$ ,  $z = 4$ . The molecule has a second-order helicoidal axis; IV. triclinic unit cell,  $a = 10,52 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,45 \text{ \AA}$ ,  $c = 26,1 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 95^\circ 20'$ ,  $\gamma = 98^\circ 20'$ ,  $z = 4$ .