

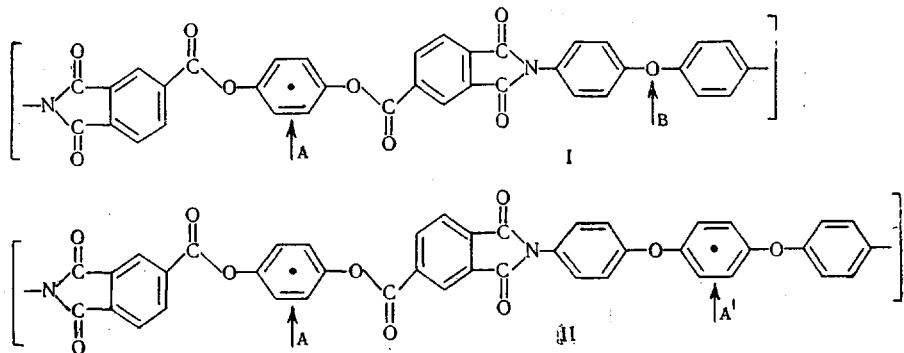
УДК 541.64:539

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

*Н. А. Адррова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина,
Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова,
В. Н. Никитин, А. В. Сидорович*

Полиимиды — полимеры с высоким содержанием гетеро- и ароматических циклов в основной цепи — отличаются сочетанием высокой термостойкости и хороших механических, электроизоляционных и других физических свойств. Многие из этих свойств имеют релаксационную природу и определяются не только химическим, но и надмолекулярным строением полимера.

Цель данной работы — изучение структуры и свойств полиэфиримидов (ПЭИ), полученных термической и химической имидизацией полиэфиримидокислот (ПЭАК) на основе парафенилен-бис-тримеллитат диангидрида и ароматических диаминов 4,4'-диаминодифенилового эфира и бис-4-аминофенилового эфира гидрохинона (ПЭИ-II и ПЭИ-III соответственно):



Процессы термической и химической имидизации этих систем были изучены ранее [1]. Было показано, что пленки ПЭАК и ПЭИ остаются аморфными до 210—220°. При более высоких температурах отмечалось образование упорядоченной структуры ПЭИ. В данной работе молекулярная подвижность, взаимная ориентация полиэфиримидных молекул и образование упорядоченных структур были изучены методами термомеханических, диэлектрических измерений, ДТА, рентгенографии и ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Пленки ПЭИ-II и ПЭИ-III получали путем термической и химической имидизации соответствующих полiamидокислот [1]. Толщина образцов, использованных для ИК-спектроскопических измерений, составляла 3—15 мк, для диэлектрических 10—20 мк, для дилатометрических и термомеханических 30—50 мк. Рентгеновскому анализу подвергали плеяки толщиной от 3 до 50 мк. Термообработку образцов ПЭИ

проводили в вакуумном или в воздушном термостате в различных режимах. Одни серии пленок нагревали непрерывно от комнатной до заданной температуры со скоростью 2 град/мин, другие выдерживали при заданной температуре от 0,5 до 3 час.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10.

Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометрах ДРОН и УРС-50И, использовали Си $K\alpha$ -излучение, монохроматизированное Ni или кристалл-монохроматором, а также с помощью камеры РКВ на цилиндрической и плоской пленке.

Дилатометрические и термомеханические измерения проведены на установке, описанной в [2]. Температурно-частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и электрической емкости образцов ПЭАК и ПЭИ изучены в диапазоне частот 0,4–10 кГц при –170–400°.

Результаты и их обсуждение

Молекулярная подвижность, которая обеспечивает те или иные изменения структуры, была исследована в неориентированных образцах ПЭИ-II и ПЭИ-III методами диэлектрических потерь и термомеханическим. В области температур –170–80° в хорошо высушенных пленках ПЭИ-II и ПЭИ-III (сушка при 20°/10^{–2} мм в течение 10 час.) диэлектрический метод не обнаруживает никаких областей релаксации поляризации. Пленки ПЭИ, содержащие некоторое количество воды (например, хранившиеся в комнатных условиях), обнаруживают область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при –20–0° (рис. 1). Так же как и в случае механических динамических потерь в полипиромеллитимиде, связанных с присутствием воды в образце [3], значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в этой области зависят от количества влаги в объеме пленки. В частично имидизованных полимерах и в полизэфиримидокислотах наличие данной области $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ свидетельствует о присутствии практически неудалимой влаги, образующейся в результате медленно идущей имидизации.

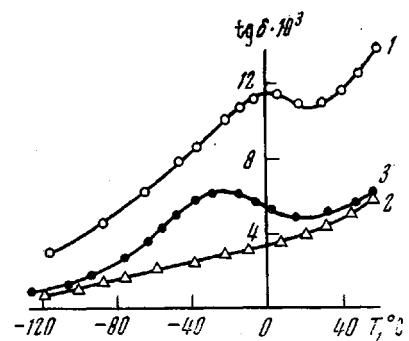


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ ПЭАК-II (1) и ПЭИ-II (2) после сушки при 20°/10^{–2} мм в течение 10 час.; ПЭИ-II после сушки в том же режиме и хранения в комнатных условиях в течение суток (3). Частота 1 кГц

В области температур –170–80° в хорошо высушенных пленках ПЭИ-II и ПЭИ-III (сушка при 20°/10^{–2} мм в течение 10 час.) диэлектрический метод не обнаруживает никаких областей релаксации поляризации. Пленки ПЭИ, содержащие некоторое количество воды (например, хранившиеся в комнатных условиях), обнаруживают область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при –20–0° (рис. 1). Так же как и в случае механических динамических потерь в полипиромеллитимиде, связанных с присутствием воды в образце [3], значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в этой области зависят от количества влаги в объеме пленки. В частично имидизованных полимерах и в полизэфиримидокислотах наличие данной области $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ свидетельствует о присутствии практически неудалимой влаги, образующейся в результате медленно идущей имидизации.

При 120–160° в ПЭИ-II и ПЭИ-III (рис. 2, 3) может наблюдаться слабо выраженная область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, обусловленная подвижностью оставшихся незакрепленными звеньев ПЭАК [1].

Релаксация дипольной поляризации, связанная с подвижностью молекул ПЭИ-II и ПЭИ-III, наблюдается при $T > 200^\circ$. Соответствующие области $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и изменения емкости в ПЭИ-II располагаются при 200–240°, в ПЭИ-III – при 200–240 и 300–380°.

Значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в области, лежащей при 200–240°, зависят от термической предыстории образцов ПЭИ-II и ПЭИ-III (рис. 2, 3), причем в ПЭИ-III прохождение через максимум выражено гораздо слабее (скоро как плечо в зависимости $\operatorname{tg} \delta = \varphi(T)$), чем в ПЭИ-II. Способ имидизации (термический или химический с последующим прогревом) на величину и температурно-частотные координаты этой области потерь влияния не оказывает.

По смещению частоты f_m области $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при изменении температуры измерений были построены зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$. Экстраполяция их к $\lg f_m = 0$ позволяет оценить температуру, при которой время релаксации рассматриваемого процесса дипольной поляризации составляет $\sim 0,1$ сек. Как правило, в случае дипольно-сегментальной поляризации, определенное таким образом значение температуры удовлетворительно совпадает с температурой стеклования полимера T_c , найденной дилатометрическим, термомеханическим и другими методами. В случае ПЭИ-II

и ПЭИ-III выполненная таким образом экстраполяция дала значения 170° для ПЭИ-II (область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при $200-240^\circ$) и 170 и 240° для ПЭИ-III (области $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при $200-240^\circ$ и при $300-380^\circ$).

Для установления типа молекулярной подвижности, ответственной за появление указанных областей релаксации дипольной поляризации, были проведены термомеханические исследования образца ПЭИ-II (рис. 2, б). Кривая податливости $I = \varphi(T)$ [1] относится к пленке, имидизованной прогреванием при 250° в течение 30 мин. Резкий рост зависимости $I = \varphi(T)$ при $210-220^\circ$ может быть связан с началом перехода аморфного полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, т. е. с появлением сегментальной подвижности макромолекул. Таким образом, температура $210-220^\circ$ соответствует T_c данного полимера. В ПЭИ-II (а по

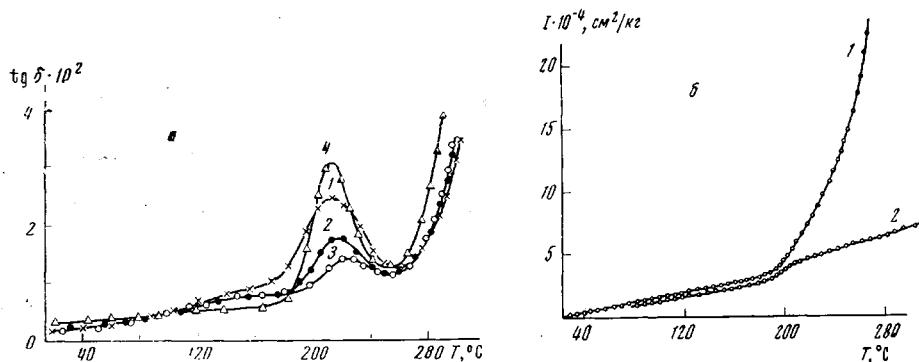


Рис. 2. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ ПЭИ-II, имидизованного прогревом в вакууме в течение 3 час. при 150 (1), 180 (2) и 300° (3), и ПЭИ-II, имидизованного при 400° в течение 30 мин. (4); частота 10 кгц (а) и податливости ПЭИ-II, имидизованного прогревом в вакууме 30 мин. при 250° (1), после дополнительного прогрева 30 мин. при 386° (2) (б)

анalogии температурно-частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ и в ПЭИ-III) движение, которое в звуковом диапазоне частот электрического поля наблюдаеться по $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при $200-240^\circ$, «размогаивается» при 170° , т. е. вблизи, но ниже T_c полимера. Следовательно, оно должно рассматриваться как дипольно-групповой процесс, кинетическая единица которого локализована в пределах небольшого, по сравнению с кинетическим сегментом, участка цепи.

В полиимидах, не содержащих сложноэфирных групп, диэлектрическое поведение которых было исследовано ранее [4], аналогичная область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в данном температурно-частотном интервале не наблюдалась. В связи с этим ее появление в ПЭИ можно приписать пространственному смещению полярных групп COO в диагидридной части повторяющегося звена, возможность которого обусловлена внутрицепными поворотами.

Область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, наблюдаемая при частотах $0,4-10$ кгц в интервале температур $300-380^\circ$, обнаружена в ПЭИ-III, полученном термическим и химическим способом имидизации (рис. 3). В ПЭИ-II она, по-видимому, поглощена потерями ионной проводимости, которые дают экспоненциальный рост $\operatorname{tg} \delta$ уже при $260-280^\circ$ (рис. 2, а).

Как было указано, «расстекловывание» кинетических единиц, соответствующих этой области релаксации поляризации, по диэлектрическим данным наступает при 240° . Это согласуется с температурой стеклования ПЭИ-III, равной 230° , найденной при термомеханических измерениях (рис. 2, б). Следовательно, для ПЭИ-III область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при $300-380^\circ$ может быть отнесена к типу дипольно-сегментальных потерь, которые связаны с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, т. е. с появлением сегментальной подвижности макромолекул.

Структурные изменения, которые являются следствием последовательно проявляющихся двух форм движения макромолекул ПЭИ, были исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгенографии и ДТА.

Как было установлено [1], при термообработке ПЭАК в ИК-спектрах наблюдается появление новых полос поглощения 560, 605, 728, 800 и 880 см^{-1} и расщепление полос 1100 см^{-1} на 1120 , 1100 и 1060 см^{-1} , 1240 — на 1250 и 1210 см^{-1} , 1615 см^{-1} — на 1600 и 1625 см^{-1} . Поглощение в области 1100 — 1300 см^{-1} , вероятно, связано с колебаниями группы С—О [5]. Путем рассмотрения спектров ряда полиимидов и их моделей, а также изучения поляризации полос поглощения, полосы 1290 и 1180 см^{-1} можно

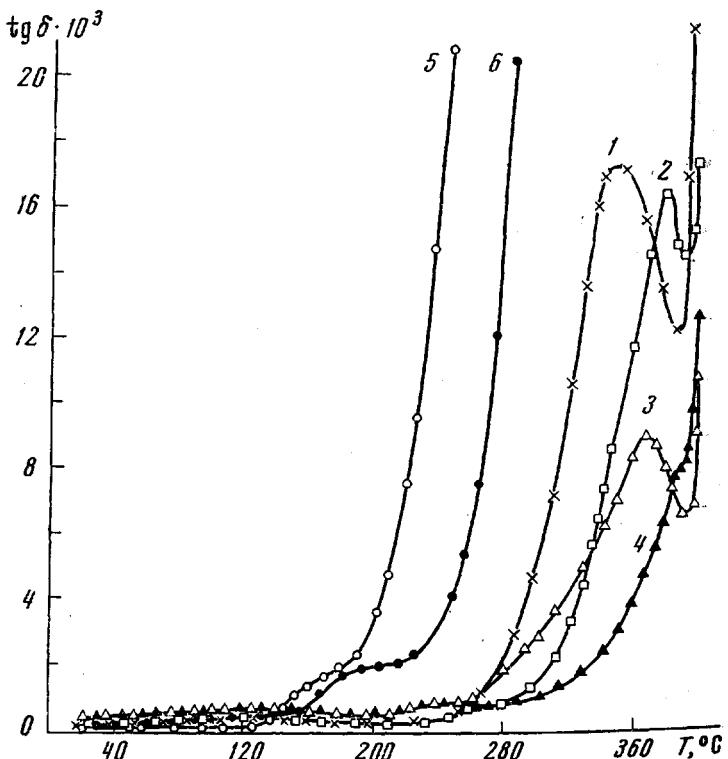


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ ПЭИ-III, химически (1, 2, 5) и термически имидизованных (3, 4, 6) и ПЭИ-III после прогрева до 400° на воздухе (5, 6) при частотах 1 (1, 3, 5, 6) и 5 кгц (2, 4)

отнести к валентным колебаниям С—О в сложноэфирной группировке (диангидридная часть), полосу 1240 см^{-1} — к валентным колебаниям С—О в простой эфирной связи (диаминная часть). Заметное расщепление полос 1100 и 1240 см^{-1} , разрешаемое прибором, происходит после прогрева образцов при 170 — 180° (спектры снимались при комнатной температуре). Величина расщепления и интенсивности новых полос поглощения увеличиваются с температурой нагревания до 240 — 250° ; при этой температуре становится заметным расщепление полосы 1180 см^{-1} на 1190 и 1170 см^{-1} . Дальнейший прогрев пленок до 380° не приводит к существенным изменениям спектра, наблюдается лишь более четкая картина расщепления полос.

Расщепление полос в ИК-спектрах и появление новых полос поглощения может быть связано как с упорядочением групп вдоль цепи, так и с образованием трехмерной решетки, что было подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Рентгенограммы исходных пленок ПЭИ, соответствующие картине аморфного состояния, отличаются наличием двух диффузных гало: в области межплоскостных расстояний 12–16 и 3–5 Å. Появление упорядоченности в расположении цепей фиксируется на рентгенограммах образцов, прогретых в интервале 170–200°: улучшается четкость обоих диффузных гало. При непрерывном прогреве в вакууме химически имидизованной пленки ПЭИ-III до 220° появляются четкие рефлексы в области второго аморфного гало, а при 228–230° наблюдаются отражения с межплоскостным расстоянием 17 Å. В отличие от химически имидизованного ПЭИ-III, у химически имидизованного ПЭИ-II и термически имидизован-

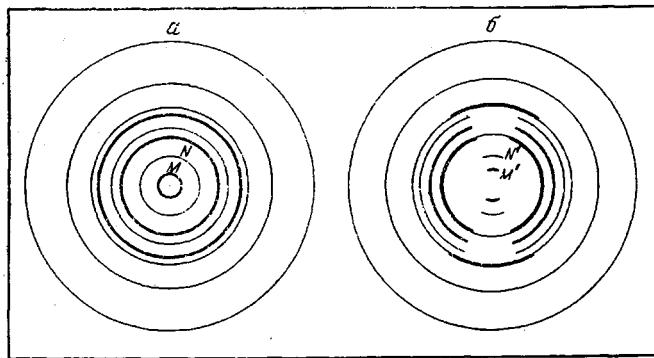


Рис. 4. Схема расположения рефлексов на рентгенограмме ПЭИ-III при перпендикулярном (а) и параллельном падении рентгенового луча относительно поверхности пленки образца (б)

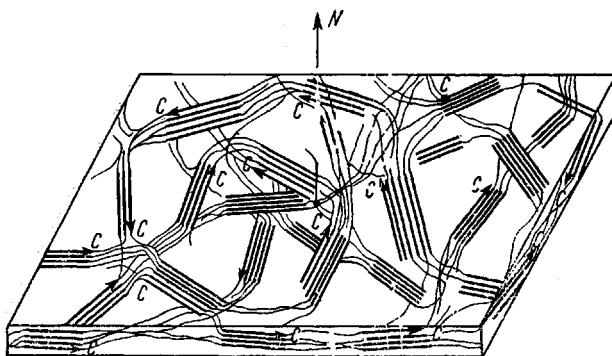


Рис. 5. Схема расположения кристаллитов и осей макромолекул C относительно нормали N к поверхности пленки образца

ных пленок ПЭИ-II и ПЭИ-III отмечается одновременное появление дебаевских колец на фоне как первого, так и второго аморфных гало при прогреве образцов до 228°. При дальнейшей термообработке (240–386°) перечисленных выше пленок получаются рентгенограммы, свидетельствующие о более глубокой кристаллизации полимеров. Дифракционные картины этих пленок ПЭИ характеризуются следующими значениями межплоскостных расстояний: $d = 14,50; 5,40; 4,62; 4,07; 3,26; 3,00; 2,46$ и $1,86 \text{ \AA}$ для ПЭИ-II и $d = 17,20; 4,75; 4,10; 3,28; 3,09; 2,42$ и $1,90 \text{ \AA}$ для ПЭИ-III. Кристаллическая структура химически и термически имидизованных образцов соответствующих ПЭИ идентична.

Мы не проводили специальной оценки процента кристалличности пленок в зависимости от их толщины и способа термообработки. Однако, бы-

ло замечено, что рентгенограммы с почти полным исчезновением аморфного гало получены для термически и химически имидизованных образцов толщиной 20–30 мк, прогретых в вакууме до 386°. Более тонкие пленки (5–10 мк) кристаллизуются несколько хуже.

Следует отметить, что рентгенограммы, полученные от закристаллизованных образцов — пленок, расположенных своей плоскостью перпендикулярно и параллельно направлению падающего луча, отличаются. В первом случае на фоне первого и второго аморфного гало видны четкие дифракционные кольца (рис. 4). Во втором — вместо колец M и N появляются два штриха M' и N' , которые можно рассматривать как меридиональные рефлексы на различных слоевых линиях. Периоды идентичности, рассчитанные по этим рефлексам, равны $28 \pm 0,5$ для ПЭИ-II и $34 \pm 0,5$ Å для ПЭИ-III, что совпадает с длиной мономерного звена.

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в неориентированных пленках ПЭИ при термообработке в интервале 220–230° происходят повороты звеньев цепи с образованием регулярной решетки в плоскости, перпендикулярной длине цепей [6]. Параллельно с запозданием (для ПЭИ-III химической имидизации) происходят закономерные сдвиги звеньев вдоль оси цепей и образование трехмерноупорядоченных кристаллитов.

Рис. 6. Термограмма ДТА исходного состояния ПЭАК-II

параллельно с этим или несколько хуже (для ПЭИ-III химической имидизации) происходят закономерные сдвиги звеньев вдоль оси цепей и образование трехмерноупорядоченных кристаллитов.

Анализируя ИК-спектры и дифракционные картины, полученные при перпендикулярном и параллельном расположении плоскостей пленок относительно падающего рентгеновского луча, можно предположить, что некоторая ориентация и упорядоченность макромолекул в плоскости пленки возникает еще в аморфном образце. В процессе прогрева образующиеся кристаллиты ориентируются в плоскости пленки так, что относительно нормали к этой плоскости наблюдается аксиальная текстура. Такая текстура образуется за счет преимущественного развития кристаллитов, одна из кристаллографических осей которых c , связанная с длиной молекулярной цепи, располагается в плоскости пленки. Схематически это представлено на рис. 5. Наличие такой текстуры соответствует скорее модели проходных цепей, чем складчатых структур.

Даже при небольшой вытяжке (~60%) пленок ПЭИ в интервале температур стеклования, с последующим прогревом таких образцов до 386°, возникает аксиальная текстура с высокой степенью упорядоченности кристаллитов относительно оси вытяжки. Период идентичности такой ориентированной текстуры близок к периоду C соответствующей неориентированной пленки ПЭИ. Межплоскостные расстояния неориентированных пленок и наиболее сильные рефлексы ориентированных структур совпадают. В связи с этим по рентгенограммам неориентированных и ориентированных кристаллических образцов были рассчитаны элементарные ячейки ПЭИ-II и ПЭИ-III. Для ПЭИ-II предложена моноклинная ячейка с параметрами: $a = 7,95$; $b = 5,56$ и $c = 58 \pm 0,5$ Å, $\gamma = 85^\circ$. Через ячейку проходят две молекулярные цепи; период идентичности составляет два мономерных звена. В этом случае плотность кристаллитов $\rho_{\text{рентг}} = 1,62 \text{ г}/\text{см}^3$; экспериментальная плотность кристаллических пленок равна $1,44 \text{ г}/\text{см}^3$.

Рефлексы ПЭИ-III укладывались в орторомбическую ячейку с $a = 5,64$; $b = 8,05$ и $c = 34 \pm 0,5$ Å. Плотность, рассчитанная для двух мономер-

ных звеньев в ячейке ($\rho_{\text{рентг}} = 1,51 \text{ г}/\text{см}^3$), находится в хорошем согласии с экспериментальным значением плотности ($\rho_{\text{эксп}} = 1,44 \text{ г}/\text{см}^3$) для неориентированных образцов.

Кинетика образования упорядоченной и кристаллической структуры в ПЭИ была изучена методом ДТА. В качестве примера на рис. 6 приведена термограмма образца ПЭАК-II в процессе термической имидизации и после ее завершения. Темлопоглощение (участок минимума кривой при 150°) обусловлено имидизацией образца [1]. Две области тепловыделения (участки с максимумом кривой при 230 и 330°) в соответствии с рентгеновскими наблюдениями можно рассматривать как результат установления предкристаллизационной упорядоченности (максимум при 220°), а затем и кристаллизации образца, которая завершается при 380 – 390° .

Кристаллизация образца оказывает существенное влияние на молекулярную подвижность ПЭИ. Образцы ПЭИ-II, прогретые до 386° , выше T_c обнаруживают лишь слабое нарастание податливости (рис. 2, б). Это можно объяснить малой долей аморфной фазы в образце.

Зависимость диэлектрического поведения от термической предыстории в существенной мере обнаруживается в области дипольно-группового процесса. На рис. 2, а приведены кривые $\text{tg } \delta = \varphi(T)$ пленок ПЭИ-II, полученных прогревом ПЭАК-II в вакууме при 150 , 180 и 300° в течение 3 час. Видно, что повышение температуры предварительного прогрева от 150 до 300° понижает величину $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ в этой области и несколько сдвигает ее в сторону высоких температур. Следовательно, кристаллизация макроцепей, развивающаяся в ходе такой обработки образцов, увеличивает заторможенность движения участков молекулы, соответствующих кинетическим единицам дипольно-группового типа.

Таким образом, совокупность данных, полученных при исследовании молекулярной подвижности и структуры пленок ПЭИ, позволяет сделать заключение о том, что вблизи, но ниже T_c макромолекула ПЭИ обретает способность к мелкомасштабному (по сравнению с протяженностью кинетического сегмента) движению. Эта форма молекулярной подвижности обуславливает возможность создания предкристаллизационной упорядоченности в образце – установление взаимной ориентации звеньев цепи в результате внутрицепных поворотов. Выше T_c сегментальное движение макромолекул обеспечивает движение цепей относительно друг друга, следствием которого является установление упорядоченности расположения цепей и в продольном направлении, т. е. образование трехмерного кристаллического порядка.

В отличие от пленок полипиромеллитимида (ПМ) [7], которые кристаллизуются только под действием растягивающих усилий и при очень высоких температурах (400°) ПЭИ имеют значительно большую способность к кристаллизации. Это связано с различием кинетической жесткости цепей ПМ и ПЭИ; в последних роль шарниров выполняют подвижные сложноэфирные группы в диангидридной части [8]. Кроме того, рассмотренные нами полиэфиримиды обладают высокой симметрией мономерного звена: у ПЭИ-II имеется центр симметрии (A) и плоскость симметрии (B) (реакция I); у ПЭИ-III существует два центра симметрии (A и A' , реакция II). Как известно, чем выше симметрия молекул и больше возможностей к конформационным переходам, тем легче происходит кристаллизация полимера [9]. Возможно, это является одной из причин того, что высококристаллические структуры ПЭИ-II и ПЭИ-III образуются как в порошке, так и в неориентированных и ориентированных пленках при их термической обработке до 380° .

Прогрев ПЭИ-II и ПЭИ-III до 390 – 400° ведет к полному подавлению области $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ при 120 – 160° , обусловленной дипольной поляризацией оставшихся незациклизованными амидокислотных групп NH и OH. Трансформация групп OH и NH может быть связана как с внутренней циклизацией, возможность которой может появиться дополнительно при высоких

температурах, так и с деструкцией молекулы (разрыв химических связей, ведущий к спшивке или разложению и т. п.). Прохождение деструкции подтверждается резким возрастанием $\text{tg } \delta$, которое начинается для ПЭИ-III при 390° (независимо от частоты измерений в пределах диапазона $0,4\text{--}10 \text{ кГц}$). Это явление можно рассматривать как результат возрастшей электропроводности полимера из-за увеличения концентрации свободных ионов в образце. Действительно, при повторном измерении экспоненциальный рост $\text{tg } \delta$, связанный с электропроводностью, начинается при более низких температурах ($200\text{--}240^\circ$).

В ИК-спектрах образцов, прогретых выше 400° , пропадает расщепление полос 1615 и 1180 см^{-1} , начинают уменьшаться интенсивности полос $1210, 1120, 1060, 800, 880, 728, 560 \text{ см}^{-1}$, что может свидетельствовать о на-

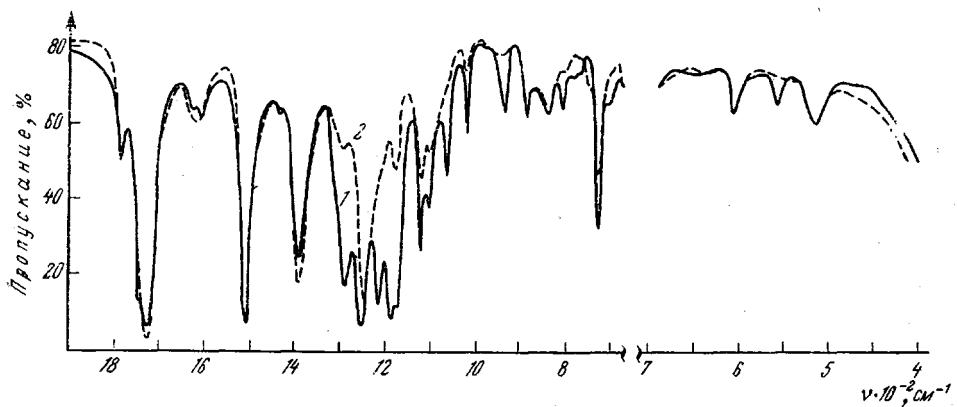


Рис. 7. ИК-спектры ПЭИ-II, прогретого последовательно при разных температурах (через 10°) по $0,5$ часа. Образец прогрет до 386 (1) и 450° (2). Спектры снимали при комнатной температуре

рушении упорядоченности в полимере. При дальнейшей термообработке до 450° сильно уменьшаются интенсивности этих полос, а также почти пропадают полосы 1290 и 1180 см^{-1} , относящиеся к сложноэфирным группам (рис. 7); при этом интенсивности полос, характерных для имидного цикла ($1780, 1725, 1390 \text{ см}^{-1}$), изменяются незначительно.

На рентгенограммах наблюдается заметное падение кристалличности у пленок ПЭИ, прогретых до 430° , и образование аморфной структуры при дальнейшей термообработке образцов до 450° .

Таким образом, прогрев ПЭИ-II и ПЭИ-III в интервале $390\text{--}450^\circ$ приводит к деструкции макромолекул, которая в первую очередь проходит по сложноэфирным группировкам, и к аморфизации полимера.

Выводы

1. Изучен механизм кристаллизации полиэфиримидов ПЭИ-II и ПЭИ-III в процессе их термообработки. Показано, что кристаллизация связана с наличием двух форм подвижности макроцепей. Одна из них обусловлена внутрицепочечными поворотами небольших, по сравнению с кинетическим сегментом, участков цепи, включающих группы COO ; вторая — с движением сегментального типа.

2. Показано, что при температурах выше температуры стеклования неориентированные пленки ПЭИ-II и ПЭИ-III начинают кристаллизоваться, достигая высокой степени кристалличности при температурах выше 300° .

3. Обнаружено наличие ориентации кристаллитов, а следовательно и макроцепей, в плоскости пленки, что можно связать с повышенной жесткостью макроцепей.

4. По рентгенограммам ориентированных и неориентированных образцов рассчитаны элементарные ячейки для ПЭИ-II и ПЭИ-III.

5. Выше 390° обнаружена деструкция полизифиримидов, которая в первую очередь проходит по сложноэфирным группировкам.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адро́ва, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. Мирзаев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., А14, 2166, 1972.
2. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 25, 1124, 1959.
3. E. Butta, S. De Petris, M. Pasquini, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1013, 1969.
4. М. И. Бессонов, Т. И. Борисова, А. П. Рудаков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 94.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Л. Г. Казарян, Д. А. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
7. Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, Э. Л. Участкина, В. В. Коврига, К. Н. Власова, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., А13, 603, 1971.
8. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Ш. Туйчиев, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 641, 1970.
9. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, Изд-во иностр. лит., 1957.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF SOME CRYSTALLIZABLE POLY (ESTER IMIDES)

*N. A. Adrova, A. I. Artyukhov, Yu. G. Baklagina,
T. I. Borisova, M. M. Koton, N. V. Mikhailova, V. N. Nikitin,
A. V. Sidorovich*

Summary

The molecular mobility and structure of poly(ester imide) (PEI) molecules obtained by thermal and chemical imidization of poly(ester amic acids) based on para-phenylene-*bis*-trimellitate dianhydride and aromatic diamines: 4,4'-diaminodiphenyl ether (PEI-II) and *bis*-4-aminophenyl hydroquinone ether (PEI-III) have been studied by dielectric, thermomechanical methods, DTA, X-ray diffraction analysis and IR-spectroscopy. Below the glass transition temperature (T_g) the macromolecules of PEI investigated are capable of small scale (as compared with the kinetic segment length) motion, which makes possible mutual chains orientation as the result of intrachain rotations. Above T_g segmental motion of macromolecules ensures formation of three-dimensional crystalline order. The X-ray diffraction study and IR-spectroscopy show that appreciable crystallization of unoriented PEI films starts at 200-220° and is maximum at 300°. From the X-ray diffraction patterns of oriented and unoriented samples the unit cells of PEI-II and PEI-III have been calculated. Above 390° PEI undergo de-crystallization and degradation which goes primarily through ester links.