

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1973

УДК 541.64:539.2

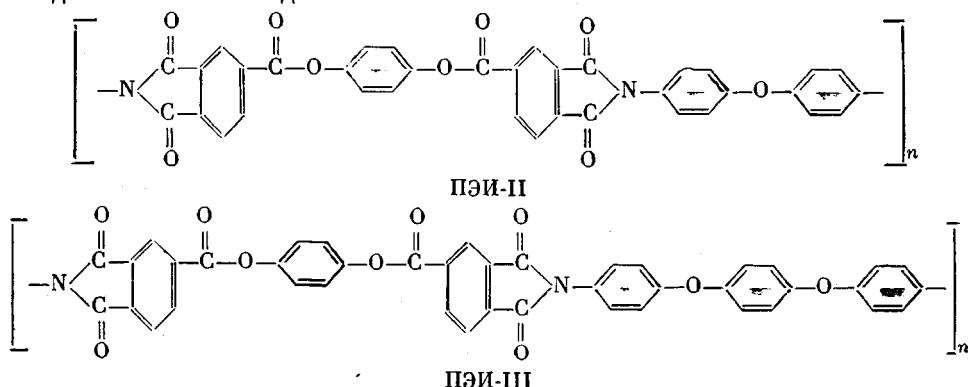
СТРУКТУРА ОРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

**Ю. Г. Баклагина, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин,
А. В. Сидорович, Л. Н. Коржавин**

Методом рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии изучена кристаллическая структура двух ориентированных полиэфиримидов (ПЭИ-II и ПЭИ-III), полученных химической и термической имидизацией полиэфиримидокислот (ПЭАК) на основе парафенилен-бис-три-меллитатдиангидрида и ароматических диаминов: 4,4'-диаминодифенилового эфира и бис-4-аминофенилового эфира гидрохинона. Показано, что вытяжка (150–250%) и дальнейшая термообработка (370–390°) образцов приводят к образованию высокоориентированных кристаллических структур. Пространственная ячейка ПЭИ-II – моноклинная ($a=5,56$; $b=7,94$; $c=58 \text{ \AA}$, $\gamma=86^\circ$). Для ПЭИ-III предложена ромбическая ячейка с параметрами: $a=5,64$; $b=8,05$; $c=34,5 \text{ \AA}$. По дихроизму полос поглощения в ИК-поляризованных спектрах ПЭИ-II и ПЭИ-III вычислены направления моментов перехода для ряда колебаний относительно оси молекул. На основании полученных данных предложено конформационное строение макромолекул исследованных полиэфиримидов.

Физико-механические свойства и термостойкость полиимидов определяются химическим и конформационным строением полимера, энергией межмолекулярных взаимодействий, способностью образовывать упорядоченные структуры. Структурные особенности целого ряда кристаллических полиимидов, обладающих высокой жесткостью полимерной цепи, обсуждаются в работах [1–4].

В данной работе исследованы кристаллические структуры двух ориентированных полиэфиримидов (ПЭИ-II и ПЭИ-III), полученных методом термической и химической имидизации полиэфиримидокислот на основе *n*-фенилен-бис-тримеллитатдиангидрида и ароматических диаминов: 4,4'-диаминодифенилового эфира и бис-4-аминофенилового эфира гидрохинона (ПЭАК-II и ПЭАК-III соответственно) [5, 6]. Структурные формулы этих соединений имеют вид



Определение конформационного строения таких сложных полимеров со сравнительно большим числом химических связей, вокруг которых воз-

можно заторможенное вращение, является трудной задачей. Для ее решения нами использованы два взаимно дополняющих друг друга метода — рентгеноструктурный анализ и поляризованный ИК-спектроскопия.

Методика

Наилучшие текстур-рентгенограммы давали пленки, подвергнутые вытяжке в имидизованном состоянии. Для этого полоску химически имидизованной пленки ($50 \times 4 \times 0,25$ мм) нагружали до напряжения 10 кГ/см^2 и нагревали в вакууме со скоростью 2 град/мин до $150\text{--}160^\circ$, далее нагрузку увеличивали до 50 кГ/см^2 и продолжали нагрев до $200\text{--}230^\circ$. Наибольшая степень вытяжки достигалась при 224° для ПЭИ-II и 208° для ПЭИ-III. Исследовали пленки ПЭИ-II, вытянутые на 185, 219 и 250%, и пленки ПЭИ-III, вытянутые на 105, 240 и 270%. Кристаллизацию пленок проводили путем дополнительной термообработки до 386° .

Ориентированные волокна были получены из растворов ПЭАК в ДМФА на установке, описанной в [7]. Свежесформованные волокна ПЭАК подвергали вакуумной сушке при комнатной температуре. Термическую имидизацию волокон ПЭАК проводили в инертной среде при 370° . Определение механических и термомеханических характеристик волокон ПЭИ проводили на стандартной разрывной машине, а также на специальной установке, описанной в [8].

Рентгенограммы образцов были получены в камере РВК-86 на плоскую и цилиндрическую пленку. Использовали медное излучение, фильтрованное Ni.

ИК-поляризованные спектры регистрировали на спектрометре UR-10, поляризатором служила стопа из пяти селеновых пленок.

Результаты и их обсуждение

Рентгенограммы, полученные с пленок соответствующего ПЭИ, не подвергнутых дополнительной термообработке, с различной степенью вытяжки, практически не различались. Такие рентгенограммы характеризуются наличием двух ориентированных аморфных пятен на экваторе и четких рефлексов, соответствующих меридиональным отражениям различных слоевых линий. Подобные рентгенограммы приписываются [9] частично кристаллическим ориентированным полимерам, обладающим дальним порядком вдоль оси растяжения и ближним порядком в перпендикулярной плоскости. На рентгенограммах ориентированных и дополнительно прогретых при $230\text{--}250^\circ$ образцов ПЭИ аморфное гало становится более четким, а при $250\text{--}270^\circ$ на его фоне появляются экваториальные рефлексы. Дальнейшая обработка таких пленок ($300\text{--}400^\circ$) как в свободном, так и в напряженном состоянии ведет к образованию высококристаллических текстур. Как и у полимида [3], рентгенограмма ПЭИ-II (рис. 1, a) характеризуется наличием дальних меридиональных рефлексов (вплоть до 14-слоевой линии). Аксиальная ось текстуры совпадает с направлением оси вытяжки. Период вдоль этой оси, рассчитанной по меридиональным рефлексам $00l$, равен $29 \pm 0,2$ Å.

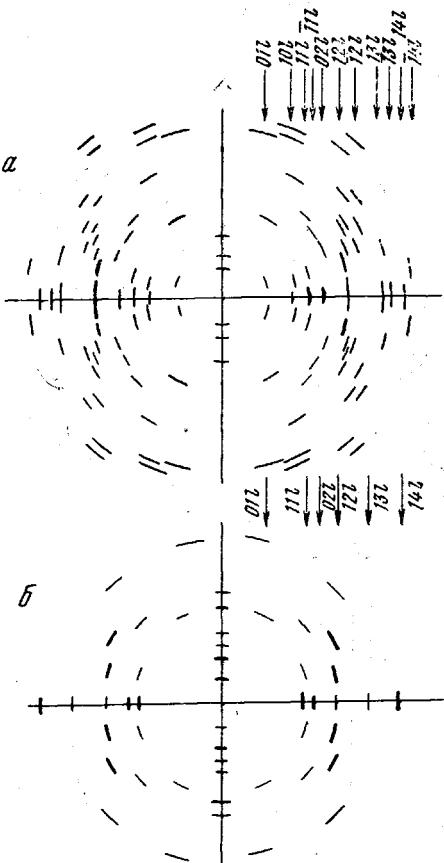


Рис. 1. Схема рентгенограмм ориентированных полизифиримидных пленок ПЭИ-II с вытяжкой 185% (a) и ПЭИ-III с вытяжкой 240% (b), прогретых до 386°

Наличие рефлексов hkl , расположенных на слоевых линиях, соответствующих периоду 58 Å, указывает на существование вдоль оси полимерной цепи винтовой оси второго порядка. 34 независимых рефлекса пленки ПЭИ-II укладываются в моноклинную ячейку с параметрами: $a=5,56 \pm 0,05$, $b=7,94 \pm 0,05$ и $c=58,0 \pm 0,2$ Å, $\gamma=86^\circ$. В элементарной ячейке четыре мономерных единицы, через ячейку проходят две полимерных цепи. В этом случае плотность кристаллических областей пленки $\rho_{\text{кр}}$ равна 1,58 г/см³. Экспериментальное значение плотности $\rho_{\text{эксп}}$, определенное методом флотации в смеси толуола и четыреххлористого углерода при 25°, равно 1,44 г/см³.

Для полимера ПЭИ-III, отличающегося от ПЭИ-II наличием в диаминной составляющей третьей оксифениленовой группы, также были получены богатые рефлексами текстур-рентгенограммы. На рис. 1, б приведена схема рентгенограммы химически имидизованной пленки ПЭИ-III, ориентированной на 240% и прогретой в вакууме до 386°. Период вдоль оси растяжения, рассчитанный по слоевым линиям, равен 34,5 Å. Все рефлексы рентгенограммы были индицированы на основе ромбической решетки с двумя мономерными звеньями в ячейке: $a=5,64$, $b=8,05$ и $c=34,50$ Å. Период идентичности составляют два мономерных звена; $\rho_{\text{расч}}=1,48$ и $\rho_{\text{эксп}}=1,44$ г/см³. В табл. 1 приведены значения межплоскостных расстояний для предложенных элементарных ячеек ПЭИ-II и ПЭИ-III $d_{\text{расч}}$ и межплоскостные расстояния рефлексов соответствующих текстур-рентгенограмм $d_{\text{эксп}}$.

Таблица 1

Экспериментальное и теоретическое значения межплоскостных расстояний для ПЭИ

ПЭИ-II				ПЭИ-II				ПЭИ-III			
hkl	$d_{\text{эксп}}$	I	$d_{\text{расч}}$	hkl	$d_{\text{эксп}}$	I	$d_{\text{расч}}$	hkl	$d_{\text{эксп}}$	I	$d_{\text{расч}}$
100	5,56	ср	5,56	113	4,60	ср	4,61	110	4,62	с	4,61
110	4,72	с	4,72	1114	3,43	ср	3,42	020	4,03	с	4,03
020	3,96	с	3,96	1112	3,35	ср	3,38	120	3,28	ср	3,26
120	3,35	ср	3,34	027	3,70	сл	3,65	130	2,42	ср	2,43
120	3,08	сл	3,00	125	3,21	с	3,22	140	1,89	сл	1,90
130	2,42	сл	2,45	127	3,10	ср	3,10	113	4,40	ср	4,36
130	2,28	сл	2,20	129	2,94	сл	2,98	116	3,56	сл	3,60
140	1,86	ср	1,81	1212	2,79	сл	2,78	017	4,23	ср	4,21
012	7,70	сл	7,71	1214	2,59	сл	2,63	0113	2,44	сл	2,40
0112	4,26	с	4,23	1219	2,28	сл	2,27	123	3,18	с	3,14
0122	2,58	ср	2,57	129	2,79	ср	2,81	126	2,85	ср	2,84
102	5,47	ср	5,48	1212	2,63	сл	2,64	1210	2,43	сл	2,48
1016	3,07	сл	3,02	1214	2,46	ср	2,50	002	17,20	о. с	17,25
1018	2,86	ср	2,86	1220	2,12	сл	2,15	004	8,60	о. с	8,62
1021	2,44	сл	2,44	138	2,29	ср	2,35	005	6,90	ср	6,90
1023	2,30	сл	2,36	145	1,87	ср	1,89	006	5,70	ср	5,75
1025	2,21	сл	2,23	004	14,40	о. с	14,50	008	4,35	с	4,31
				006	9,75	с	9,67	009	3,80	ср	3,84
				0010	5,81	с	5,81	0011	3,20	ср	3,14

Волокна ПЭИ-II и ПЭИ-III, полученные методом термической имидизации при 370°, дают дифракционные картины с небольшим числом довольно размытых рефлексов. Периоды идентичности таких текстур, определенные по меридиональным рефлексам, совпадают с периодами с ориентированных пленок соответствующих полиэфиримидов. Аналогичное совпадение межплоскостных расстояний пленки и волокна наблюдается и для остальных рефлексов рентгенограммы. Механические характеристики таких волокон, рассчитанные из диаграмм растяжения при 20°, приведены в табл. 2.

Ориентированные пленки ПЭИ-II и ПЭИ-III были изучены методом поляризованной ИК-спектроскопии. На рис. 2 приведены спектры вытянутой на 250% и термообработанной до 386° пленки ПЭИ-II. Сильная поляризация полос поглощения указывает на высокую степень ориентации макромолекул относительно оси вытяжки. Аналогичные спектры получены для ориентированных образцов ПЭИ-III. Согласно модели Фразера [10], дихроичное отношение наиболее поляризованной полосы поглощения может быть связано с фактором f , характеризующим долю ориентирован-

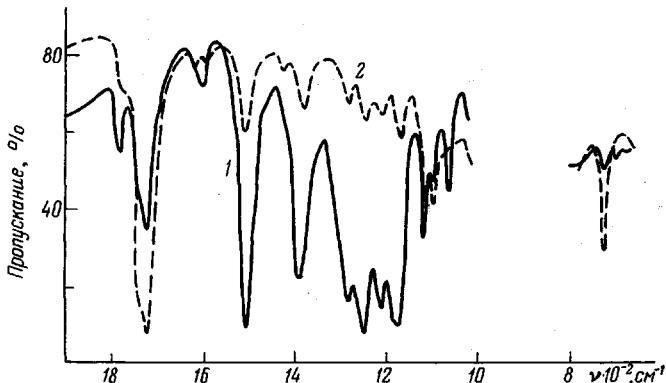


Рис. 2. ИК-спектр вытянутой на 250% и термообработанной до 386° пленки ПЭИ-II при E_{\parallel} (1) и при E_{\perp} (2)

ных макромолекул (при полной ориентации цепей $f=1$). Так, например, для ПЭИ-III, вытянутого на 270% при 20°, $f=0,7$ (рассчитано по полосе 1250 cm^{-1}); дополнительный прогрев такого образца приводит к увеличению ориентации макромолекул, достигающей при 386° значения $f=0,89$. Для ПЭИ-II, вытянутого на 250% и прогретого до 386°, $f=0,8$ (рассчитано по полосе 1210 cm^{-1}). Зная отнесение полос поглощения к соответствующим колебаниям и их поляризацию, можно определить ориентацию химических связей атомов в молекуле относительно оси вытяжки. Как видно из

Таблица 2

Характеристика волокон ПЭИ-II и ПЭИ-III

Волокно	Прочность, kF/mm^2	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, kF/cm^2
ПЭИ-II	160–170	6–8	3000
ПЭИ-III	120–130	7–9	2800

табл. 3, валентные колебания групп C—O в молекулах обнаруживают сильный π-дихроизм, свидетельствующий о преимущественной ориентации этих связей вдоль оси вытяжки. Напротив, малое значение величины $R=D_{\parallel}/D_{\perp}$ для колебаний $\nu(\text{C=O})$, т. е. σ-дихроизм, показывает, что группы C=O в сложноэфирной группировке расположены преимущественно перпендикулярно к направлению растяжения.

Более подробная информация о направлениях связей в молекулах ориентированных образцов может быть получена из значений углов α , характеризующих направление переходных моментов относительно оси молекулы. Приведенные в табл. 3 углы α вычислены из значений дихроичных отношений R по уравнениям Фразера [10]. Считая, что направление момента перехода колебаний $\nu(\text{C=O})$ в сложноэфирной группировке совпадает с направлением связи [11], можно сказать, что связи C=O составляют с осью макромолекулы угол $\alpha=68–72^\circ$ для ПЭИ-II и $73–77^\circ$ для ПЭИ-III.

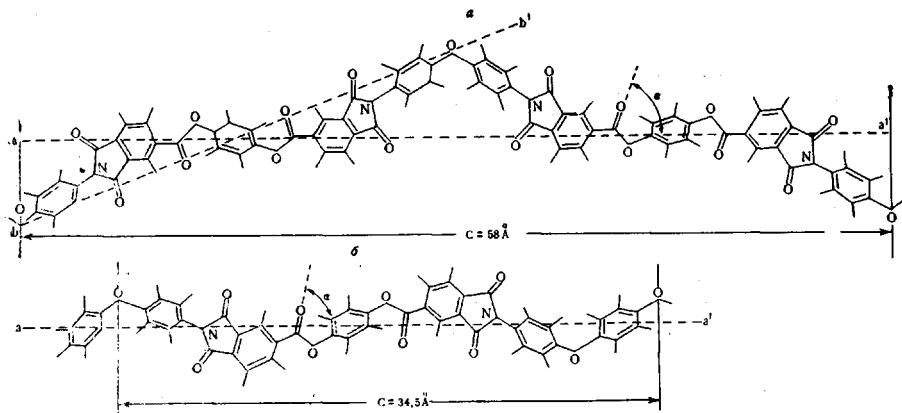


Рис. 3. Конформация молекулы ПЭИ-II (а) и ПЭИ-III (б): $a - a'$ – ось макромолекулярной цепи; $b - b'$ – ось мономерного звена

Из табл. 3 видно, что моменты перехода связей С—О в макромолекулах ПЭИ-II и ПЭИ-III составляют с осью вытяжки угол $\sim 20^\circ$ (рис. 3).

Конформации макромолекул ПЭИ-II и ПЭИ-III были рассмотрены с помощью атомных моделей. При этом принимались во внимание данные рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Наличие оси 2_1 в направлении полимерной цепи ПЭИ-II дает возможность предположить, что наиболее вероятная форма молекулы – зигзаг. Принимая во внимание, что валентный угол атома кислорода в группе фенил – кислород – фенил равен $\sim 124^\circ$ [12], а также учитывая плоскостное строение фталимидного кольца [13] и сложноэфирной группировки [14], для исследованных полимеров была предложена наиболее вытянутая конформация цепей. Такая конформация соответствует данным ИК-спектров, поскольку связи С—О имеют сильный π -дихроизм. Длина мономерных звеньев цепи при последовательном расположении сложноэфирных групп и трех фениленовых колец ПЭИ-III в *транс*-положении относительно друг друга равна 30,6 Å для ПЭИ-II и 34,5 Å для ПЭИ-III. Проекция мономерного звена на ось молекулы для пленки ПЭИ-II должна быть равна 29 Å. В этом случае мономерное звено ПЭИ-II составляет с осью молекулы угол $\sim 20^\circ$ (рис. 3, а). Для ПЭИ-III период идентичности равен длине мономерного звена, если

Таблица 3

Отнесение и поляризация некоторых полос поглощения
в ИК-спектрах ориентированных ПЭИ

$v, \text{ см}^{-1}$	Отнесение	ПЭИ-II		ПЭИ-III	
		R	α°	R	α°
728		0,145	75–90	0,094	77–90
1170		8,50	15–26	8,89	20–25
1190					
1240	$\nu(\text{C}-\text{O})$	13,10	0–21	13,10	16–21
1250		11,50	8–22	25,3	0–15
1285		9,55	13–24	20,6	7–17
1385	$\nu(\text{C}-\text{N})$ в имидном цикле	5,90	26–29	10,0	17–24
1500	Колебания скелета бензольного кольца	6,94	19–28	12,3	16–22
1725	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в имидном цикле	0,342	67–72	0,249	71–74
1740	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в сложноэфирной группировке	0,325	68–72	0,182	73–77
1780	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в имидном цикле	5,55	23–31	4,90	27–30

молекула имеет максимально вытянутую конформацию (рис. 3, б). Как видно из рис. 3, связь C=O в сложноэфирной группировке ПЭИ-II и ПЭИ-III образует с осью полимерной молекулы угол $\sim 70^\circ$, что совпадает со значениями углов α , вычисленных из ИК-поляризованных спектров. Аналогичное соответствие наблюдается также и для других связей (табл. 3).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Ш. Туйчиев, М. М. Котон, Ф. А. Флоринский, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 641, 1970.
2. Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, Э. Л. Участкина, В. В. Корнига, К. Н. Власова, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., А13, 603, 1971.
3. М. М. Котон, Высокомолек. соед., А13, 1348, 1971.
4. Н. К. ReimschusseI, L. G. Roldan, J. P. Subilia, J. Polymer Sci., 6, A-2, 559, 1968.
5. Н. А. Адрова, 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.
6. Н. А. Адрова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., А15, 153, 1973.
7. Л. Н. Коржавин, Диссертация, 1971.
8. А. П. Рудаков, А. Н. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
9. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
10. R. D. Fraser, J. Chem. Phys., 29, 1428, 1952.
11. J. K. Willmshurst, J. Molec. Spectr., 1, 201, 1959.
12. J. Boon, E. P. Magre, Makromolek. Chem., 126, 130, 1969.
13. C. S. Petersen, Acta Chem. Scand., 23, 2389, 1969.
14. R. de P. Daubeny, C. W. Bunn, C. J. Brown, Proc. Roy. Soc., A226, 531, 1954.