

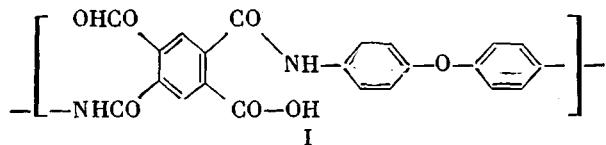
УДК 541.64:620.183

## СТРУКТУРА МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА

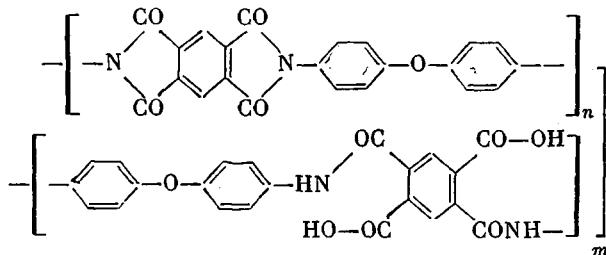
*Г. А. Лебедев*

Выращены и электронно-микроскопически обследованы монокристаллы полипиромеллитимида. Построена геометрическая модель и с ее помощью произведена укладка молекулы в элементарной ячейке и складке. Получены электронограммы, содержащие помимо кристаллических рефлексов семь колец молекуларного рассеяния. Сделан вывод о регулярной конформации полиамидокислотных молекул в разбавленном растворе в состоянии, предшествующем их циклизации и кристаллизации.

До настоящего времени данные о кристаллическом строении ароматических полиимидов — важнейшего класса термостойких полимеров — получены лишь на основании рентгеноструктурных исследований волокон и ориентированных пленок [1, 2]. Термообработкой разбавленных растворов полиамидокислоты (ПАК) строения



нам удалось выделить монокристаллические образования, которые можно было отнести к частично зациклизованному полипиромеллитимиду (ППИ) строения



Настоящая работа посвящена изучению их структуры методом электронной микроскопии.

Исследование проводили на электронном микроскопе УЭМБ-100 с разрешением 15 Å. Градуировку увеличения проводили по реаликам дифракционной решетки с оттененными частицами латекса, дифракции — по золоту; вращения изображения относительно дифракционной картины — по кристаллам MoO<sub>3</sub>. Объекты оттеняли при совместном испарении платины и углерода по методике [3]. Угол оттенения  $\arctg^{1/2}$ . При дифракционных исследованиях неоттененных препаратов использовали угольные подложки толщиной 100—150 Å.

Степень циклизации определяли по ИК-спектрам таблеток, спрессованных из КВг и порошка полимера, на приборе UR-20.

Для приготовления кристаллических препаратов использовали 1–2%-ный раствор ПАК в диметилформамиде (ДМФА). Раствор нагревали при 150° 1–2 часа до помутнения, после чего охлаждали и центрифугировали. В этих условиях образовывались кристаллы типа сросшихся овощей толщиной  $>1 \text{ мкм}$ , непрозрачные для электронного пучка. Перед нанесением на подложку их подвергали дроблению ультразвуком на установке УЗДН-1 на частоте 15 кГц. Отцентрифужированный прозрачный раствор затем выдерживали в течение 15 суток при циклическом температурном режиме (70° — 7 час., 20° — 17 час.) до помутнения и центрифугировали. В этих условиях образовывались монокристаллические образования типа ламелярных зародышей сферолитов.

Для спектроскопических определений 1–2%-ный раствор ПАК нагревали при 150° в течение 1,5 час. Центрифугированием отделяли закристаллизовавшийся продукт (порция А<sub>1</sub>). Часть надосадочной жидкости отбирали, содержащийся в ней полимер высаживали бензolem (порция Б<sub>1</sub>). Оставшуюся часть раствора вновь подвергали такому же циклу обработки (выделяли порции А<sub>2</sub> и Б<sub>2</sub> соответственно).

На рис. 1 (см. вклейку к стр. 1144) представлены электронно-микроскопические снимки зародыша сферолита и точечная электронограмма одиночной ламели. Все ламели ровные, не имеют ступенек и весьма однородны по толщине ( $50 \pm 10 \text{ \AA}$ ). Точечная электронограмма одиночной ламели содержит 8 рефлексов. При наложении нескольких слегка разориентированных ламелей число рефлексов возрастает до 26. Рассчитанные по электронограмме параметры элементарной ячейки равны:  $a=6,55 \text{ \AA}$ ;  $b=4,05 \text{ \AA}$ ;  $a \perp b^*$ . Ось  $b$  параллельна длинному ребру ламели. Рефлексы, соответствующие периоду  $c$ , на электронограммах одиночных ламелей и утолщенных частей сферолитных зародышей отсутствуют. Помимо точечных рефлексов на электронограммах можно было обнаружить размытые кольца молекулярного рассеяния, отвечающие периодам идентичности  $d_1=1,2$  и  $d_2=2,2 \text{ \AA}$  (для одиночных ламелей) и  $d_1=1,2 \text{ \AA}$  (для зародышей сферолитов) (см. вклейку к стр. 1145).

На рис. 2 представлены снимок и электронограммы продукта, получившегося после дробления ультразвуком выращенных при 150° овощей. В этом случае также не удалось обнаружить рефлексов, отвечающих периоду  $c$ . На электронограммах наблюдали только очень резкие кольца {100}, {010} и {110}, точно отвечающие периодам на точечных электронограммах. Имеются также семь размытых колец молекулярного рассеяния, соответствующих межплоскостным расстояниям  $d_1=4,8$ ,  $d_2=2,28$ ,  $d_3=1,7$ ,  $d_4=1,42$ ,  $d_5=1,26$ ,  $d_6=0,95$  и  $d_7=0,7 \text{ \AA}$ .

По данным ИК-спектроскопии выпавший закристаллизовавшийся при 150° полимер и высаженный из надосадочного раствора (все порции А<sub>1</sub>, Б<sub>1</sub>, А<sub>2</sub> и Б<sub>2</sub>) имеют в пределах точности измерения одинаковую степень циклизации, равную 70–80%. Такую же степень циклизации можно было уверенно приписать сферолитным зародышам, описанным выше. Никаких отличий по сравнению со спектрами пленок ИК-спектры данных продуктов не имели \*\*.

ИК-спектры, параметры кристаллической ячейки, высокая однородность по толщине показывают, что ламели образованы из правильно уложенных макромолекул ППИ. Ориентировка направлений  $a$  и  $b$  показывает, что оси молекул (направление  $c$ ) должны быть перпендикулярны плоскости ламели. Это обязательно требует складывания макромолекул. Полностью зациклизованные фрагменты цепи содержат жесткие участки длиной  $\approx 18 \text{ \AA}$  и не в состоянии образовать складчатую ламель толщиной 50–60  $\text{\AA}$  так, чтобы ее внутренняя упаковка соответствовала экспериментальным данным. Поэтому складки следует отнести к незациклизованным амидокислотным участкам, содержащим достаточное число «гибких» связей. Схематическая модель укладки молекул в ламель, вытекающая из этого предположения, изображена на рис. 3, а. По толщине ламели уме-

\* По рентгеноструктурным данным [1, 2] для ППИ  $a=6,31 \text{ \AA}$ ;  $b=3,97 \text{ \AA}$ ;  $c=32 \text{ \AA}$ ;  $a \perp b \perp c$ .

\*\* Считаю своим долгом поблагодарить Л. А. Лайуса за выполненные им исследования ИК-спектров.

*К статье Н. М. Котова и др.*

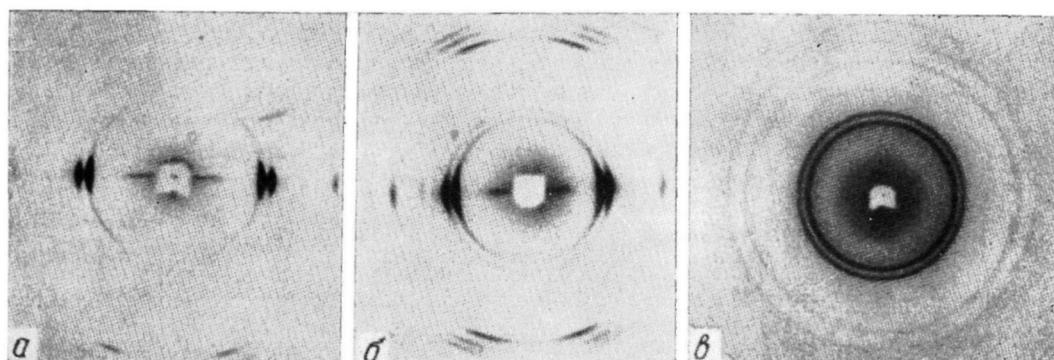


Рис. 5. Рентгенограммы ориентированных образцов, отожженных под давлением 7000 кГ/см<sup>2</sup> в течение 2 час. при 262° (в области первого эндотермического пика) (а); 275° (в области между эндотермическими пиками) (б) и 300° (за вторым эндотермическим пиком) (в)

*К статье Г. А. Лебедева, к стр. 1164*

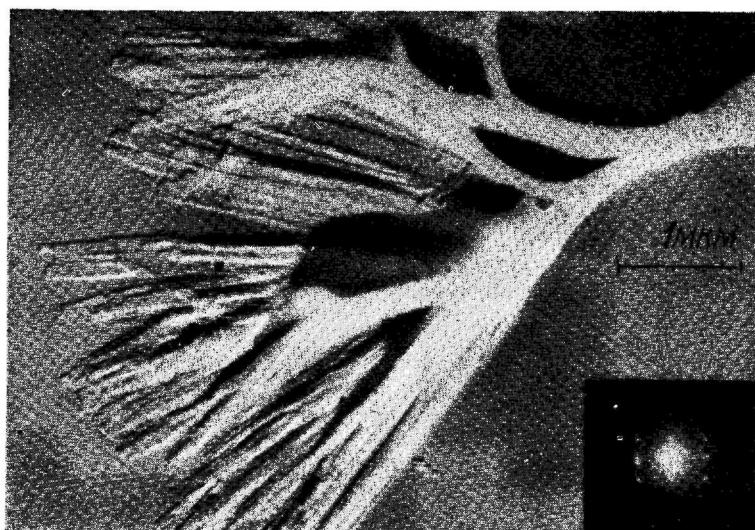


Рис. 1. Сферолитный зародыш и точечная электронограмма от одиночной ламели

Рис. 2

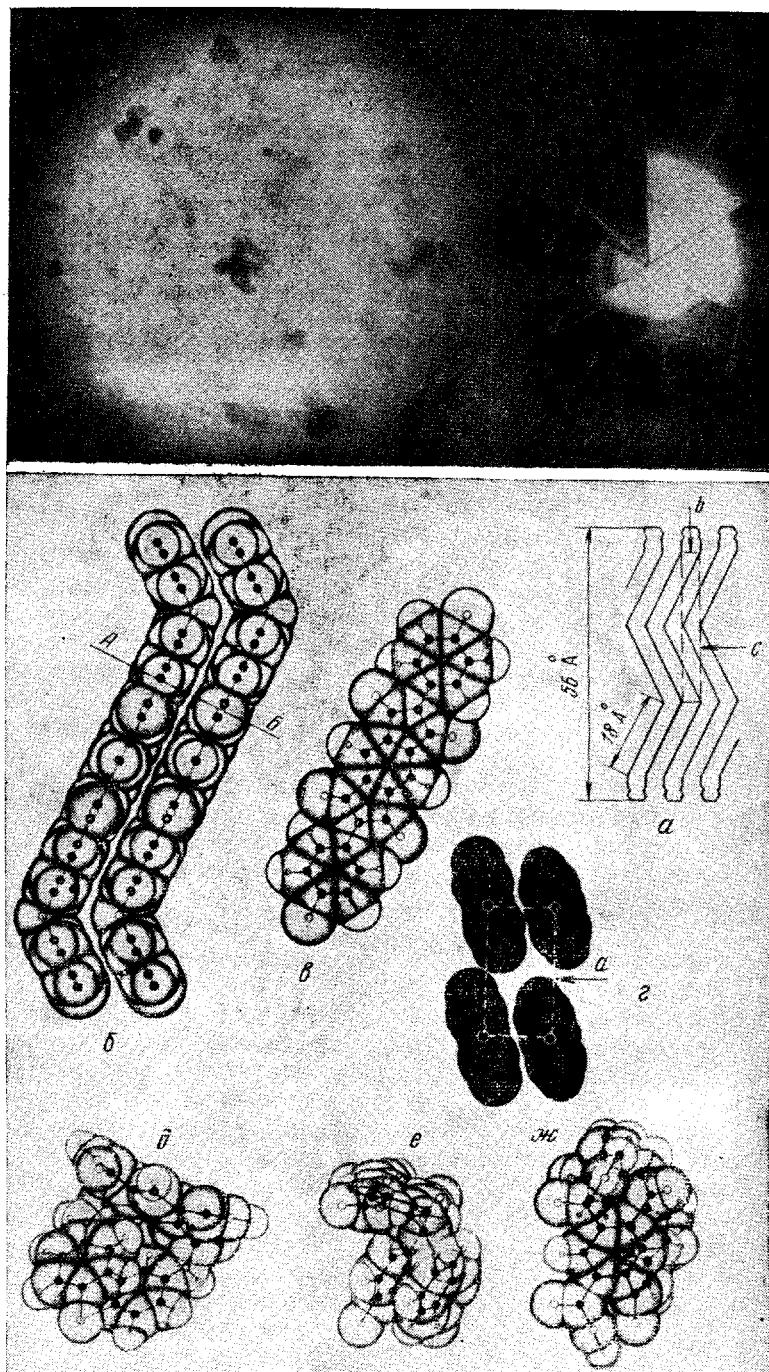


Рис. 3

Рис. 2. Общий вид дробленых овоидов и фрагменты их электронограмм, сделанных при разных выдержках. Цифры — номера колец молекулярного рассеяния

Рис. 3. Элементы строения ламели:

а — общая схема укладки макромолекулы в ламели; б, в — две проекции зациклизованных участков цепи, входящих в элементарную ячейку; г — сечение этих участков по плоскости АВ; д — ж — три проекции аминокислотного участка цепи, образующего складку. Центры атомов кислорода, сопрягающих складку с кристаллом, отмечены крестиком

щается три жестких мономерных звена ППИ, ограниченных атомами эфирного кислорода, каждое четвертое звено незациклировано и образует складку, позволяющую последующим трем имидным звеньям уложиться параллельно предыдущим. Степень циклизации, согласно этой схеме, равна 75%, что соответствует данным ИК-спектроскопии. Отсутствие рефлексов, отвечающих периоду  $c$ , естественно, следует из того, что по толщине ламели укладывается лишь одна полная элементарная ячейка [6]. Параметрами элементарной орторомбической ячейки приняты  $a=6,55 \text{ \AA}$ ,  $b=-4,05 \text{ \AA}$ ,  $c=32 \text{ \AA}$ , угол  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  равен  $126^\circ$ . На рис. 3, б, в изображены в двух проекциях зациклированные участки макромолекул, входящие в кристалл; на рис. 3, г сечение элементарной ячейки плоскостью  $AB$ . В соответствии с данными для низкомолекулярных соединений [4], плоскости жестких участков выведены от перпендикуляра к плоскости  $\text{C}_{ap}-\text{O}-\text{C}_{ap}$  в разные стороны на  $16^\circ$ . При этих условиях молекулы укладываются в ячейку без стерических затруднений.

В незациклиованном участке цепи карбоксильные группы могут быть присоединены к фенильному ядру в *пара*- и *мета*-положениях. При построении складок в обоих случаях валентные углы и межатомные расстояния не деформировались. Складка образовывалась выводом амидных групп в *цис*-конформацию относительно фенильного ядра и вращением вокруг связей  $\text{C}_{ap}-\text{C}$ ,  $\text{C}_{ap}-\text{N}$  и  $\text{C}_{ap}-\text{O}$ . Атом кислорода сопрягает складку с кристаллической частью ламели. Обе амидные группы сохранены плоскими. Углы  $\text{C}_{ap}-\text{C}-\text{N}$  и  $\text{C}-\text{N}-\text{C}_{ap}$  равны  $116$  и  $129^\circ$  соответственно. На рис. 3, д-ж изображены три проекции складки для *мета*-положения карбоксильных групп. Все карбонильные и карбоксильные группы находятся на поверхности и способны образовывать водородные связи как внутри складки, так и между ламелями\*.

Эти данные показывают, что кристаллизуется полимер регулярного строения, в цепи которого последовательно чередуются три зациклизованных участка и один амидокислотный (в структуре II  $n=3$ ,  $m=1$ ). *Цис*-конформация амидокислотного участка цепи препятствует его циклизации, поскольку при этом требуется вывод в одну плоскость большого количества связей и групп и значительные смещения прилегающих к ним участков цепи. Можно предполагать, что «замидизованные» участки имели в амидокислотной форме *транс*-конформацию. Отсюда следует, что молекулы ПАК в растворе могут иметь регулярное чередование *цис*- и *транс*-конформаций вдоль по цепи. Существование разных типов конформаций, вероятно, имеет прямое отношение к особенностям поведения растворов ПАК и их превращений в полииимида.

Возникновение колец на точечных электронограммах следует приписать молекулярному рассеянию на складках. Во всяком случае, период  $d_1=1,2 \text{ \AA}$  точно совпадает с длиной связей  $\text{C}=\text{O}$ , которые, как видно из рис. 3, расположены преимущественно перпендикулярно к электронному пучку.

Электронограммы оvoidных препаратов, степень их циклизации (также 75%), и отсутствие колец, отвечающих периоду  $c$ , свидетельствуют о том, что они собраны также из тонких складчатых ламелей. Очень высокая стойкость препарата к дроблению ультразвуком обусловлена, вероятно, образованием плотной сети водородных связей на поверхностях ламелей. Наличие резких сильных колец  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$  при отсутствии  $\{001\}$ ;  $\{101\}$ ;  $\{011\}$  заставляет предполагать, что вследствие крайне малых размеров вдоль оси  $c$  при данных ориентациях вместо отсутствующих отражений возникло молекулярное рассеяние. Действительно, периоды

\* Считаю своим долгом поблагодарить Т. М. Бирштейн и В. М. Зубкова за дружескую критику и советы по построению складки.

идентичности размытых колец численно равны межатомным и внутримолекулярным расстояниям (по нашей модели и данным [5]). Так,  $d_2$  соответствует среднему диаметру имидного кольца;  $d_3$  — длине водородной связи;  $d_4$  — связи C... C;  $d_5$  — связи C=O;  $d_6$  — связи O—H;  $d_7$  — второй порядок от  $d_4$ .

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 1199, 1972.
2. Ш. Туйчиев, А. Н. Коржавин, О. Е. Прохоров, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A13, 1463, 1971.
3. C. F. Cook, Rev. Scient. Instrum., 33, 359, 1962.
4. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
5. C. S. Petersen, Acta Chem. Scand., 23, 2389, 1969.
6. З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, Изд-во АН СССР, 1949.