

УДК 541.64 : 620.183 : 539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ**

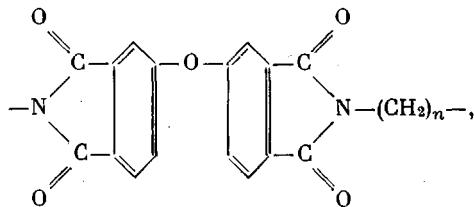
***B. B. Коршак, Д. Я. Цванкин, Т. М. Бабчиницер,
Л. Г. Казарян, Я. В. Генин, Я. С. Выгодский,
Н. А. Чурочкина, С. В. Виноградова***

Показано, что из полиалканимидов на основе 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и 1,6-гексаметилен-, 1,8-октаметилен- и 1,10-декаметилендиаминов могут быть получены ориентированные кристаллические пленки. Структура пленок изучена методом рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Установлено, что наилучшей способностью к кристаллизации обладает полимер на основе 1,8-октаметилендиамина. Для этого полимера определена кристаллическая ячейка, плотность кристаллитов и построена модель макромолекулы. Выяснены условия кристаллизации и аморфизации и проведены количественные определения степени кристалличности образцов. С помощью электронного микроскопа получены изображение и микродифракция фибриллярных и ламелярных структур в ориентированных кристаллических пленках.

Как было установлено ранее [1], некоторые полиимиды, синтезированные на основе ароматических тетракарбоновых кислот и алифатических диаминов, способны кристаллизоваться.

Ряд жирноароматических полиимидов весьма удобен для изучения взаимосвязи между химической структурой и способностью к кристаллизации, так как позволяет варьировать как длину (а следовательно и гибкость) алифатической части звена, так и жесткость ароматической группировки.

В данной работе приведены результаты изучения кристаллической и надмолекулярной структуры ряда полимеров, синтезированных методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации из диангидрида 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и следующих диаминов: 1,6-гексаметилендиамина, 1,8-октаметилендиамина, 1,10-декаметилендиамина



где $n=6, 8, 10$.

В последующем изложении полиимиды, содержащие 6, 8 и 10 метиленовых групп в звене, будут называться полиалканимидами (ПАИ) 6, 8 и 10 соответственно.

Методика эксперимента. Рентгеновские исследования проводили с помощью камеры РКВ-86 и на дифрактометре ДРОН-1 на $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Образцы готовили в виде пленок толщиной 20–30 μm , отлитых из раствора. Пленки одноосно вытяги-

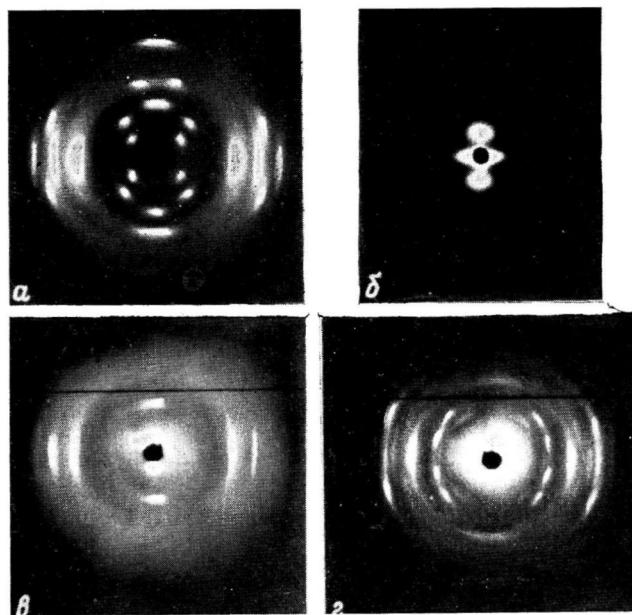


Рис. 1. Рентгенограммы ориентированных закристаллизованных пленок ПАИ-8 (а, б), ПАИ-6 (в) и ПАИ-10 (г) в больших (а, в, г) и малых углах (б)

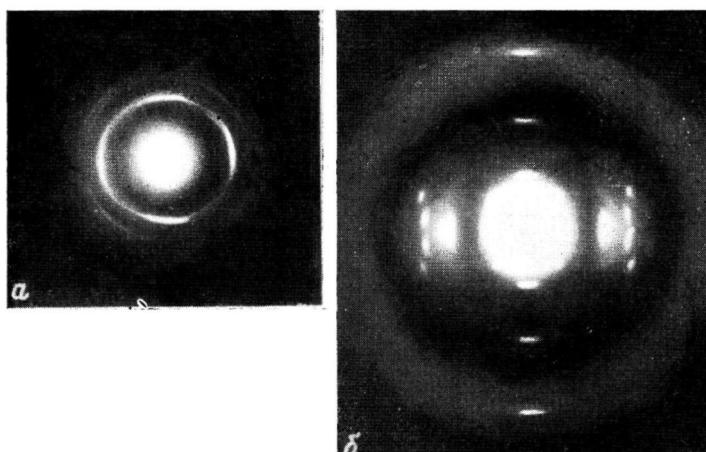


Рис. 5. Микродифракционная картина монокристаллов (а) и ориентированных отожженных пленок (б) ПАИ-8

вали на 300–500% при повышенной температуре и отжигали на воздухе при температуре на 15–20° выше температуры стеклования. Время отжига выбирали таким образом, чтобы получить максимально интенсивные рефлексы.

Для дифрактометрических исследований готовили таблетки толщиной 3–4 мм прессованием порошка без нагревания при давлении 1200 кГ/см².

Электронные микрофотографии и картины микродифракции получали на микроскопе BS-513 («Тесла»).

Для исследования в электронном микроскопе объекты готовили двумя способами. По первому из них 0,1%-ные горячие растворы полимеров в хлорированных углево-

Таблица 1
Характеристика полимеров и условия кристаллизации пленок

Полимеры	Лог 0,5%-ных растворов в тетрахлорэти- не при 25° С, дЛ/г	T_c , °С	Условия кристаллизации		
			т. растяж., °С	т. отжига, °С	время отжига, часы
ПАИ-6	1,19	210	180	225	36
ПАИ-8	1,08	190	120	210	12
ПАИ-10	0,65	100	90	105	36

Таблица 2
Межплоскостные расстояния рефлексов

hkl	$d_{\text{теорет}}$	$d_{\text{эксп}}$	hkl	$d_{\text{теорет}}$	$d_{\text{эксп}}$	hkl	$d_{\text{теорет}}$	$d_{\text{эксп}}$
020	2,28	2,27	211	2,23	2,20	115	3,19	
200	2,38	2,37	212	2,26	2,26	215	3,28	3,30
120	2,47		111	3,18		206	3,54	
210	2,57	2,48	211	2,96	3,10	107	2,47	3,58
110	2,77		011	3,90		217	2,52	
201	2,78	2,68	101	3,59	3,73	307	2,66	2,50
100	4,75	4,70	111	3,57		317	2,56	
110	4,24		011	4,76	4,90	217	2,54	
010	4,53		101	6,52	6,50	309	2,36	
112	3,59		001	12,60	12,55	308	2,56	2,61
202	3,26	3,46	102	2,87	2,87	309	2,36	2,24
212	3,36		112	2,99		3010	2,14	2,06
112	4,54		103	7,09	7,14			
012	4,38	4,56	104	5,20	5,21			
002	6,30	6,28	115	2,75				
102	8,06	8,10	215	2,74				
			315	2,66	2,68			
			015	2,56				

дородах или нитробензоле охлаждали со скоростью 1,5 град/час, каплю охлажденной суспензии наносили на угольную подложку, высушивали и исследовали микроскопически. Изображение и электронограммы снимали с одного и того же участка объекта.

По второму методу полимер готовили в виде тонких (200–300 Å) пленок, для чего 0,25%-ный раствор полимера в хлороформе выливали на поверхность воды, подогретой до 35°, образовавшиеся пленки вылавливали на специальную рамку, растягивали и отжигали при температурах, указанных в табл. 1. Объект переносили на опорную сетку без подложки, наносили в качестве тест-объекта латекс размером 1700 Å и отеляли Pt или Au в направлении, перпендикулярном растяжению.

Рентгеновские исследования. Сравнение текстуррентгенограмм максимально закристаллизованных образцов полимерных пленок показало, что наилучшей способностью к кристаллизации обладает ПАИ-8, рентгенограмма которого приведена на рис. 1, а.

Рефлексы на рентгенограмме достаточно узкие, оценка размера кристаллитов по ширине рефлексов приводит к величинам порядка 200–300 Å.

Для определения параметров элементарной ячейки было использовано 27 рефлексов. Наилучшее совпадение при индицировании было получено для триклинической элементарной ячейки со следующими параметрами:

$$a=8,37 \text{ \AA}; \quad b=4,95 \text{ \AA}; \quad c=21,5 \text{ \AA}$$

$$\alpha=90^\circ; \quad \beta=38^\circ 20'; \quad \gamma=104^\circ 20'$$

Найдено, что в элементарную ячейку входит одно мономерное звено, при этом плотность кристаллитов $\rho_k=1,37 \text{ g/cm}^3$.

В табл. 2 приведены индексы всех рефлексов, а также измеренные и вычисленные значения межплоскостных расстояний.

Из двух других изучаемых образцов ПАИ также были получены ориентированные кристаллические пленки. Оказалось, что рентгенограммы

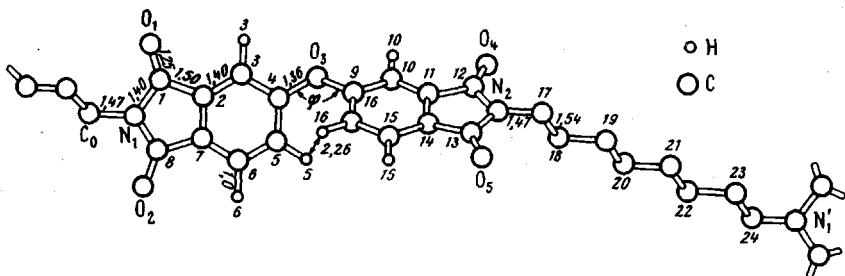


Рис. 2. Модель макромолекулы ПАИ-8. Атомы водорода (кроме $H_{(5)}$ и $H_{(16)}$) не изображены из соображений наглядности модели. Расстояния даны в Å

ПАИ-6, 8 и 10 существенно отличаются друг от друга. Это показывает, что кристаллические структуры объектов неизоморфны друг другу, несмотря на то, что их макромолекулы отличаются между собой только длиной парафинового участка цепи.

В отличие от ПАИ-8 рентгенограммы двух других полимеров (рис. 1, в, г) содержали лишь небольшое число рефлексов, поэтому полностью их элементарные ячейки не определялись, но по текстур-рентгенограммам для каждого полимера были измерены величины периода идентичности, соответствующие экспериментальной длине одного мономерного звена. Значения их составляют 19,5, 21,5 и 23,5 Å для ПАИ-6, 8 и 10 соответственно. Нами была сделана попытка построить модели макромолекул для этих полимеров.

Конформации отдельных фрагментов звена макромолекулы изучены достаточно подробно [2, 3], что дало возможность выбрать длины межатомных связей, приведенные на рис. 2. Бензольное ядро с присоединенным к нему пятичленным гетероциклом принимается плоским, т. е. группа атомов $N_{(1)}C_{(4)}C_{(2)}\dots C_{(8)}$ лежит в одной плоскости, а $N_{(2)}C_{(9)}C_{(10)}\dots C_{(16)}$ — в другой. Также плоским принимается парафиновый участок звена. Это предположение сделано по аналогии с конформацией парафинового фрагмента в полиэтилене, полиамидах и др. полимерах [2].

Поскольку в элементарную ячейку полимера входит только одно мономерное звено, каждое последующее звено является трансляционно подобным предыдущему. Отсюда следует, что связь $C_{(0)}—N_{(1)}$ параллельна связи $C_{(24)}—N'_{(1)}$ и $N_{(2)}—C_{(17)}$, что в свою очередь приводит к параллельности прямых $C_{(9)}\dots C_{(11)}$ и $C_{(2)}\dots C_{(4)}$, так как $C_{(9)}\dots C_{(11)}$ параллельна $N_{(2)}—C_{(17)}$, а $C_{(2)}\dots C_{(4)}$ параллельна $C_{(0)}—N_{(1)}$.

Условие параллельности прямых $C_{(9)}\dots C_{(11)}$ и $C_{(2)}\dots C_{(4)}$ определяет величину валентного φ угла $C_{(4)}—O_{(3)}—C_{(9)}$, а также величину двухгранного Φ — угла между плоскостями бензольных колец, что в свою очередь

определяет расстояние между атомами водорода $H_{(5)}$ и $H_{(16)}$. Расчетные значения расстояний между атомами H_5 и H_{16} в зависимости от углов φ и Φ приведены в табл. 3.

Результаты расчета позволили выбрать для угла φ значение 126° как наиболее подходящее по кристаллохимическим соображениям [4], так как при меньшем значении этого угла расстояние $H_{(5)} \dots H_{(16)}$ меньше суммы двух ван-дер-ваальсовых радиусов.

После проведенного построения неизвестным остается поворот плоскости парафинового фрагмента вокруг связи $N_{(2)} - C_{(17)}$.

Проведенный нами расчет показал, что при изменении угла между плоскостью парафинового участка и плоскостью имидной группировки от

Таблица 3

Значение двухгранных углов Φ и расстояния $H_{(5)} \dots H_{(16)}$
в зависимости от угла φ

φ	Φ	$H_{(5)} \dots H_{(16)}, \text{ \AA}$	φ	Φ	$H_{(5)} \dots H_{(16)}, \text{ \AA}$
122°	$28^\circ 20'$	1,4	125°	45°	2,10
123°	$34^\circ 40'$	1,64	126°	$49^\circ 35'$	2,26
124°	$41^\circ 10'$	1,90			

0 до 360° значение периода идентичности меняется от $22,0 \text{ \AA}$ до $22,8 \text{ \AA}$, проходя через минимум, составляющий $21,9 \text{ \AA}$, что наиболее близко к значению $21,5 \text{ \AA}$, найденному нами экспериментально.

Конформацию, соответствующую этой величине, можно получить, если плоскость парафинового фрагмента повернуть против часовой стрелки на 60° от положения, параллельного плоскости имидной группировки.

Именно такая конформация макромолекулы изображена на рис. 2.

Как уже указывалось, построенная нами модель макромолекулы ПАИ-8 дает значение длины полимерного звена $21,9 \text{ \AA}$, что несколько выше периода идентичности, найденного экспериментально. В построенных аналогичным образом моделях ПАИ-6 и ПАИ-10 длины звеньев составляют $19,6$ и $24,2 \text{ \AA}$ соответственно.

Сравнение расчетных и экспериментальных величин показывает, что для ПАИ-6 они практически совпадают, для ПАИ-8 расхождение составляет $0,4 \text{ \AA}$, а для ПАИ-10 — $0,7 \text{ \AA}$. Поскольку расхождение увеличивается с длиной парафинового участка, можно предположить, что это связано с небольшой спирализацией более длинных парафиновых зигзагов, что и приводит к сокращению длины звена по сравнению с рассчитанной по модели. Такого рода спирализация должна сообщать дополнительную гибкость парафиновому фрагменту и всей макромолекуле.

Определение кристалличности. Оценка степени кристалличности проведена для наиболее кристаллизующегося ПАИ-8.

Как отмечалось выше, плотность кристаллитов, оцененная по размерам кристаллической ячейки, составляет $1,37 \text{ g/cm}^3$. Измерения плотности различных образцов показали, что аморфный полимер имеет плотность $\rho_a = 1,30 \text{ g/cm}^3$, а плотность остальных объектов, включая ориентированные пленки, колеблется в пределах $1,31$ — $1,35 \text{ g/cm}^3$. Отсюда следует, что степень кристалличности полимера колеблется в широких пределах 15—70%.

Была проведена также рентгеновская оценка степени кристалличности.

На рис. 3 приведены кривые распределения интенсивности рентгеновского рассеяния трех различных образцов ПАИ-8. Качественное сравнение дифрактограмм подтверждает способность полимера к кристаллизации.

Для количественной степени кристалличности была использована методика Германса и Вейдингера [5, 6]. В соответствии с этой методикой в качестве участка, пропорционального рассеянию аморфной фазы, выб-

рана площадь дифрактограммы в интервале углов $14,5-15,5^{\circ} 2\theta$ (S_a), в качестве участка, пропорционального рассеянию кристаллической фазы — площадь, расположенная выше пунктирной кривой (S_{kp}) (рис. 4). Значения площадей этих участков, отнесенные к суммарной площади-дифрактограммы в интервале $10-31^{\circ} 2\theta$, нанесены на график $K=f(A)$ (рис. 4, б). На этом графике по экспериментальным точкам построена градуировочная шкала, пересекающая ось абсцисс в точке со 100 %-ной аморфностью, и ось ординат в точке со 100 %-ной кристалличностью. Степень кристалличности

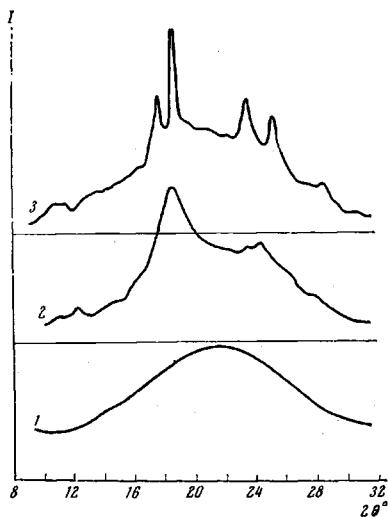


Рис. 3

Рис. 3. Дифрактограммы образцов ПАИ-8:

1 — кратковременно нагретый до 270° с последующей закалкой в жидким азоте;
2 — полученный сразу после синтеза; 3 — нагретый при 200° 8 час.

Рис. 4. Рентгенографическое определение степени кристалличности образцов ПАИ-8:

$$K = \frac{S_{kp}}{S_{10-31^{\circ}}} \cdot 10^2; \quad A = \frac{S_a}{S_{10-31^{\circ}}} \cdot 10^2; \quad \text{б} — \text{градуировочная шкала}$$

каждого образца определяется по положению соответствующей точки относительно градуировочной шкалы. Проведенные исследования условий кристаллизации и аморфизации полимера приводят к следующим выводам.

Из реакционной среды полимер получают в частично кристаллическом состоянии ($\sim 20\%$). Отжиг этого порошка при 210° в течение 36 час. повышает степень кристалличности до $\sim 50\%$. Аморфизацию полимера можно осуществить нагреванием его выше 240° с последующей закалкой в жидким азоте. Другим методом аморфизации является отлив пленок из легко- летучих растворителей (хлороформ, метиленхлорид). В аморфном виде пленки легко ориентируются путем растяжения и могут быть подвергнуты последующей кристаллизации при отжиге.

Электронно-микроскопические исследования. С помощью электронного микроскопа была получена информация о кристаллической структуре ПАИ-8.

При медленном охлаждении 0,1 %-ного раствора полимера в смеси нитробензол — этиловый спирт осаждались многослойные овальные образования с нечеткой огранкой, дающие малоинтенсивную микродифракцию монокристального типа, представленную на рис. 5, а. Межплоскостные рас-

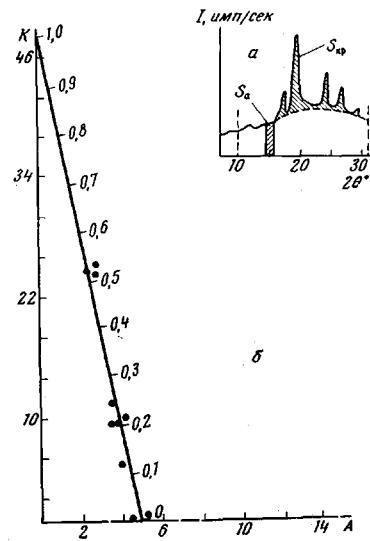


Рис. 4

стояния, найденные методом микродифракции, сопоставлены с рентгеновскими данными в табл. 4.

Как видно из таблицы, межплоскостные расстояния рефлексов, найденные двумя дифракционными методами, хорошо совпадают.

Следует отметить, что полученная электронограмма от монокристалла, представляющая собой двумерное изображение экваториальной плоскости обратной решетки, дает дополнительную экспериментальную информацию

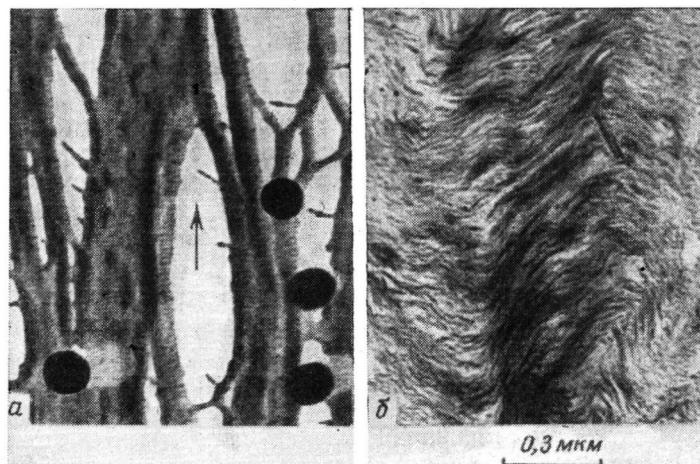


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии ориентированных закристаллизованных пленок ПАИ-8:

а — фибриллярные, *б* — ламеллярные образования; направление растяжения обозначено стрелкой; сферические частицы — полистирольный латекс размером 1700 Å

о строении элементарной ячейки по сравнению с рентгенограммой одноосноориентированного образца. Так, в частности, по электронограммам рис. 5, *а* было найдено, что угол между плоскостями 011 и 100 составляет 82°, между плоскостями 111 и 100 — 41°, а между плоскостями 100 и 111 —

Таблица 4

Сравнение рентгеновских и электронно-микроскопических данных ПАИ-8

<i>hkl</i>	Межплоскостные расстояния, Å		<i>hkl</i>	Межплоскостные расстояния, Å	
	рентген	электронография		рентген	электронография
011	4,90	4,95	112	3,46	3,50
100	4,70	4,76	111	3,10	3,15
011	3,73	3,79			

47°. Эти экспериментальные значения совпадают с расчетными рентгеновскими данными и, следовательно, подтверждают правильность выбранной ячейки.

Электронно-микроскопические данные для тонких ориентированных кристаллических пленок также были сопоставлены с рентгеновскими данными. Оказалось, что объекты, полученные методом ориентации и отжига тонких пленок, дают устойчивую, хорошо воспроизводимую картину микродифракции, представленную на рис. 5, *б*. Электронограмма почти полно-

стью тождественна рентгенограмме рис. 1, а как по характеру текстуры, так и по значениям всех измеренных межплоскостных расстояний. Наличие на электронограммах дальних меридиональных рефлексов (7-, 9-, 10-слоевая) позволило уточнить период идентичности, найденный по рентгенограммам (21,5 Å).

Электронные микрофотографии, представленные на рис. 6, дают визуальную картину морфологии ориентированных кристаллических пленок.

На микрофотографиях рис. 6, а видно, что в образцах имеются фибриллы, ориентированные параллельно растяжению. Вдоль фибрилл наблюдается периодичность с размером 180–200 Å. Эта величина согласуется со значением большого периода (180 Å), измеренным по малоугловым рентгенограммам (рис. 1, б). Фибрillизация хорошо разрешается в местах разрывов пленки или вблизи них. Кроме того, имеются участки, где наблюдается как бы сращивание фибрилл с образованием паракристаллических слоев (ламелей), ориентированных перпендикулярно к направлению растяжения. Расстояние между слоями 180–200 Å. Наличие в ориентированных кристаллических пленках ламелярных структур соответствует шарообразной форме малоуглового рефлекса (рис. 1, б) [7].

Сопоставление изображения и микродифракции с одного и того же участка пленки показывает, что меридиональные рефлексы расположены вдоль фибрилл, а, следовательно, макромолекулы полимера также расположены вдоль фибрилл, что согласуется с ранее принятыми представлениями.

Таким образом, сопоставление рентгеновских и электронно-микроскопических данных позволило выявить тонкие детали структуры ориентированных кристаллических пленок исследованного жирноароматического полимида.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 IX 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Я. С. Выгодский, Г. В. Жданова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A13, 1146, 1971.
2. Ф. Х. Джейл, Полимерные моноокристаллы, «Химия», 1968, стр. 38.
3. C. S. Petersen, Acta chim. scand., 23, 2389, 1969.
4. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, «Наука», 1955, стр. 15.
5. P. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 64, 135, 1965.
6. В. П. Лебедев, Т. М. Бабчинцев, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Д. Я. Цванкин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 987, 1974.
7. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A11, 2652, 1969.