

УДК 541.64:539.2:547.585

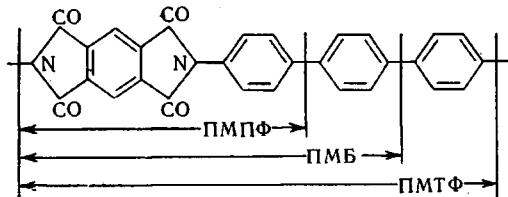
**СТРУКТУРА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИИМИДОВ  
НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова,  
А. В. Сидорович, В. А. Зубков**

Методами рентгеноструктурного анализа и расчета энергии межмолекулярного взаимодействия в атом-атомном приближении изучена кристаллическая структура трех полииimidов на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и диаминов, отличающихся количеством фениленовых циклов в мономерном звене. Предложена взаимная укладка молекул в упорядоченных областях, соответствующая минимуму свободной энергии решетки и принципу плотной упаковки пиromеллитимидных фрагментов. Основными межмолекулярными силами, определяющими эту укладку, являются силы вандерваальсового взаимодействия в плотно упакованных слоях пиромеллитимидных фрагментов.

При исследовании полимеров полииimidного класса (ПИ) значительное внимание уделяли установлению конформационного строения изолированных макромолекул [1—3]. Однако для понимания комплекса ценных свойств этих термостойких полимеров существенно установление типа взаимной упаковки молекулярных цепей в кристаллической решетке, характера сил, действующих между цепями, и параметров, контролирующих структуру.

В данной работе приведены результаты исследования структуры трех кристаллизующихся ПИ, полученных на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и различных диаминов: *n*-фенилендиамина (ПМПФ), бензидина (ПМБ) и 4,4'-диамин-*n*-терфенила (ПМТФ).



Строение этих макромолекул таково, что их конформации отличаются лишь взаимными поворотами плоских циклов относительно друг друга. В связи с этим повышенная жесткость цепей дает возможность использовать эти ПИ для расчета чисто структурных характеристик: установления структуры пиromеллитимидного фрагмента и взаимной укладки этих фрагментов в упорядоченных областях. При этом поиск взаимного расположения макромолекул в кристаллической ячейке проводили отбором наиболее вероятного варианта структуры по рентгеновским данным и вычислением минимума свободной энергии решетки методом атом-атомного потенциала.

Волокна ПМПФ, ПМБ и ПМТФ были получены Коржавиным и Прокопчуком [4] в одинаковых условиях из растворов соответствующих полиамидокислот (ПАК) в ДМФ по «мокрому» способу формования с последующей имидизацией ПАК-волокон в инертной среде при 370–450°. Пленки ПИ толщиной 30–60 мкм получали при химической и термической имидизации соответствующих ПАК [3]; прогрев производили в вакуумном и воздушном термостатах в интервале температур 20–450°. Рентгенограммы волокон, пленок и порошков получали на Си  $K_{\alpha}$ -излучении, фильтрованном никелем, на аппаратах УРС-55, УРС-60 и ДРОН-1; использовали камеры РКВ-86А и РКУ-114. Оценку интенсивности рефлексов производили посредством микрофотометрирования порошковых пленок.

Рентгенограммы исходных и химически имидизованных пленок ПМПФ, ПМБ и ПМТФ характеризуются наличием двух аморфных гало ( $d=12-16$  и  $3-5$  Å), четкость которых заметно увеличивается при прогревании образцов до 170–200°. Дальнейшая термообработка пленок (200–250°) ведет к появлению на рентгенограммах дифракционных

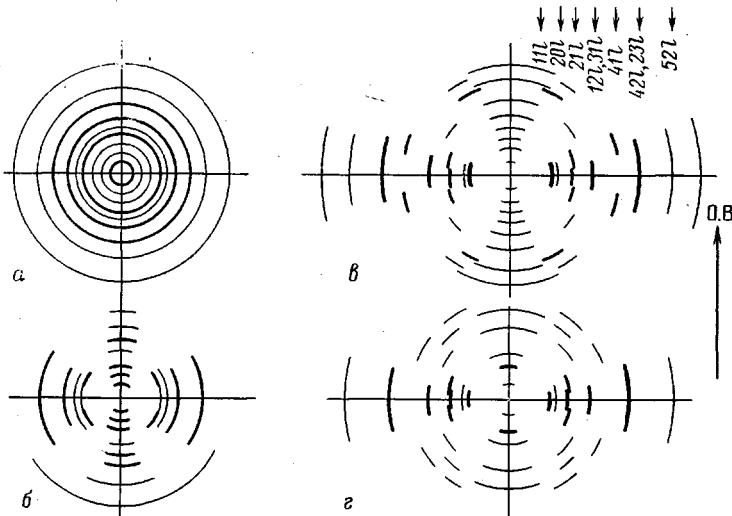


Рис. 1. Схема расположения рефлексов на рентгенограммах неориентированной пленки ПМПФ (а, б) (рентгеновый луч перпендикулярен (а) и параллелен (б) плоскости образца) и волокон ПМПФ (в) и ПМБ (г);  
О. В – направление оси вытяжки

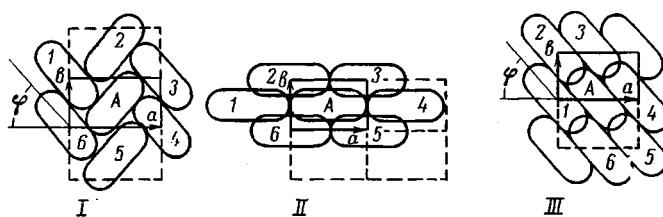
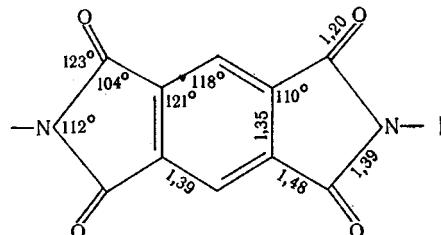


Рис. 2. Три варианта взаимного расположения пиромеллитимидных фрагментов в сечении ab

рефлексов; при 300–380° получаются рентгенограммы, свидетельствующие о высокой степени упорядоченности макромолекул в пленке. Сравнивая рентгенограммы (рис. 1, а, б), полученные от неориентированных пленок при перпендикулярном и параллельном положениях плоскости образца относительно падающего рентгенового луча, следует отметить характерную особенность кристаллизации — образование аксиально-плоскостной текстуры. При этом оси макромолекул (ось *c*) изотропно располагаются в плоскости пленки и одновременно в плоскости пленки ориентируются

кристаллические плоскости с  $d=4,26 \text{ \AA}$ . В волокнах и ориентированных пленках всех трех образцов при прогревании возникает аксиальная текстура, ось которой совпадает с направлением оси вытяжки (рис. 1, в, г). Рефлексы, наблюдавшиеся на рентгенограммах, индицируются, если рассматривать экваториальную решетку всех трех полимеров прямоугольной с параметрами  $a=8,58\pm0,05$ ,  $b=5,48\pm0,05 \text{ \AA}$ ,  $z=2$ . Период вдоль оси, рассчитанный по меридиональным рефлексам  $00l$ , оказался равным  $12,3 \text{ \AA}$  для ПМПФ,  $16,6 \text{ \AA}$  для ПМБ и  $20,9 \text{ \AA}$  для ПМТФ. Таким образом, период  $c$ , определяющий длину мономерного звена, возрастает при переходе от ПМПФ к ПМБ и от ПМБ к ПМТФ на величину  $4,3 \text{ \AA}$ , равную удлинению диаминной составляющей при присоединении фениленового ядра [5]. Плотности кристаллических областей  $\rho_{kp}$ , рассчитанные для двух мономерных единиц в ячейке, и экспериментальные значения плотностей  $\rho_{exp}$  следующие:  $\rho_{kp}=1,66$ ;  $1,56$  и  $1,49 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{exp}=1,56$ ;  $1,48$  и  $1,45 \text{ g/cm}^3$  для ПМПФ, ПМБ и ПМТФ соответственно. Неизменность сечения элементарной ячейки  $ab$  свидетельствует о том, что геометрически подобные молекулы исследованного нами ряда образуют исключительно сходную упаковку. Прецизионные измерения параметра с полимеров ПМПФ, ПМБ и ПМТФ позволили определить размер пиромеллитимидного фрагмента и, учитывая известные данные по строению фталимидного цикла [6], предложить его конфигурацию в полимере



Небольшое количество рефлексов на рентгенограммах и их перекрывание не дает возможности однозначно определить пространственную группу. Среди рефлексов отсутствовали нечетные порядки  $h00$  и  $0k0$ . Если эти погасания не случайные, можно предложить группу  $P2_12_12$ . Однако, так как среди небольшого числа рефлексов  $0kl$  и  $h0l$  на рентгенограммах наблюдались только рефлексы четных порядков  $h$  и  $k$  (021, 203, 404, 204), анализ структуры проводили и для пространственной группы  $Pba2$ . Оценив особенность дифракционной картины, полученной от волокна ориентированной и неориентированной пленки и от порошка, мы пришли к выводу, что можно попытаться, используя принцип плотной упаковки, установить структуру чисто геометрическим путем. Предположив, что пиромеллитимидный фрагмент имеет плоское строение и является инициатором межмолекулярной укладки цепей ПИ [4], мы пытались реализовать в первую очередь принцип плотной упаковки этих фрагментов. На рис. 2 (I) приведен наиболее вероятный вариант взаимного расположения пиромеллитимидных фрагментов в сечении  $ab$ , который был получен в результате расчета структурных амплитуд как функции угла  $\varphi$ , характеризующего положение плоскости этого фрагмента относительно кристаллографической плоскости  $010$ . Параллельно проводилась оценка энергии межмолекулярного взаимодействия пиромеллитимидного фрагмента в атом-атомном приближении по формуле [7]

$$E_{ij}=5,203 \cdot 10^6 r_e^{-12} - 2,248 \cdot 10^3 r_e^{-6},$$

где  $r_e=r-r_i-r_j+r_0$  ( $r_i$ ,  $r_j$  — вандерваальсовы радиусы атомов  $i$  и  $j$ ;  $r_0=3,8824 \text{ \AA}$  — константа;  $r$  — расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ).

При расчете (рис. 2) рассматривалось взаимодействие одной молекулы *A* с шестью ближайшими. Наилучшее совпадение теоретически рассчитанной для ПМПФ дифракционной картины с экспериментальной наблюдалось для варианта I при значении углов  $\phi=50-60^\circ$ . Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия в этом случае также свидетельствовал

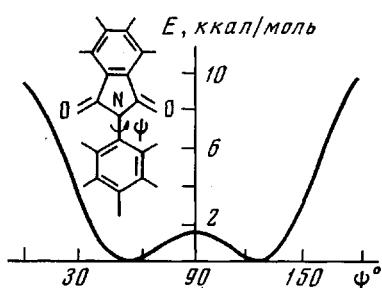


Рис. 3. Зависимость конформационной энергии от угла внутреннего вращения  $\phi$

о наличии минимума энергии (табл. 1) ( $E_{\min}=-95$  ккал/моль,  $\phi=58^\circ$ ), имеющего достаточно пологую форму (80—95 ккал/моль) в интервале углов  $45^\circ < \phi < 65^\circ$ . При изменении угла  $\phi$  в широких пределах обнаружен относительный минимум энергии ( $E=-84$  ккал/моль) при  $\phi=0^\circ$ . Варьируя взаимное расположение пиromеллитimidных фрагментов в элементарной ячейке, мы обнаружили еще один минимум энергии, соответствующий случаю III на рис. 2. В этой структуре III потенциальная яма ( $E=-77$  ккал/моль,  $\phi=40^\circ$ ) очень узка и отклонение от минимума на  $\pm 10^\circ$  дает большие положительные значения энергии. Отсюда следует неустойчивость этой структуры по отношению к тепловым колебаниям решетки.

Исследовали также вклад электростатического взаимодействия в энергию межмолекулярного взаимодействия; использовали заряды на атомах, полученные в результате квантовохимического расчета методом CNDO/2 [8]. При этом мы убедились, что во всех рассмотренных случаях оно не играет существенной роли, так как вклад электростатической энергии в

Таблица 1

Положения минимума энергии стерического взаимодействия для различных вариантов укладки

$\phi$ , град	$E_I$ , ккал/моль	$\phi$ , град	$E_{II}$ , ккал/моль	$\phi$ , град	$E_{III}$ , ккал/моль
45	-83,5	20	-70,3		
50	-89,9	15	-75,9		
55	-94,7	10	-80,6	50	165,7
58	-95,3	5	-83,5	45	-37,0
60	-93,9	0	-84,5	40	-76,75
62	-88,9	-5	-83,5	35	-43,10
65	-77,2	-10	-80,6	30	115,55
68	-51,1	-15	-75,9	25	705,00
		-20	-70,3		

общую энергию взаимодействия не превышал 0,5%. Таким образом, тот вариант расположения макроцепей в ячейке (елочкой) [9], который был предложен на основании анализа рентгеновских данных, соответствует самому глубокому минимуму энергии межмолекулярного взаимодействия.

Оценив особенность дифракционной картины и учитывая, что молекулы всех трех ПИ всегда сохраняют в упорядоченных областях свою собственную симметрию 2, т. е. ось второго порядка вдоль полимерной цепи, мы пришли к выводу, что наиболее вероятной пространственной группой является *Pba2*. Все расчеты интенсивности рефлексов  $I(hkl)$  проводили для различных конформаций, отличающихся углом поворота  $\phi$  пиромеллитimidного фрагмента относительно диаминной части молекулы, в предположении, что фениленовые циклы ПМПФ, ПМБ и ПМТФ располагают-

ся в одной плоскости. Для определения значения угла  $\psi$  в изолированной молекуле был проведен квантовохимический расчет конформационной энергии фрагмента методом ЕНТ\* [10]. Как видно из рис. 3, профиль энергии имеет два минимума ( $\psi=50$  и  $130^\circ$ ) и небольшой максимум  $\sim 1,4$  ккал/моль при  $\psi=90^\circ$ .

В табл. 2 приведены в относительных единицах значения интенсивности опорных рефлексов, полученные при фотометрировании порошковограмм ПМПФ (рис. 4), а также интенсивности, рассчитанные для углов  $\psi=50$ ,  $60$  и  $90^\circ$ . Наилучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных интенсивностей (при температурном факторе  $B=4$ ), полученных для  $\psi=90$  и  $60^\circ$ , дает возможность предложить структуру упорядоченных областей ПМПФ (рис. 5). Это не противоречит выводу о значении угла  $\psi$  изолированной молекулы, так как незначительный проигрыш в конформационной энергии покрывается за счет межмолекулярного взаимодействия в кристалле. Межплоскостные расстояния и индексы наблюдаемых рефлексов, а также рефлексов, которые отсутствуют из-за малых значений интенсивности (до 0,1), приведены в табл. 3. В табл. 4 даны координаты атомов независимой части молекулы ПМПФ. Как видно из рис. 5, плотно упакованные слои больших по размерам пиromеллитимидных фрагментов (А) чередуются с менее плотными слоями фениленовых циклов (Б). В результате этого в слое Б можно ожидать возникновения в угловом интервале  $2\Delta\phi$  азимутального беспорядка, не приводящего к сильным сдвиговым нарушениям полимерной сетки [9]. Такой вид нарушений равносителен тепловым торсионным колебаниям фениленовых циклов вокруг оси молекулы и приводит к значительному ослаблению экваториальных рефлексов уже в области межплоскостных расстояний  $2,5$ – $3$  Å,

Таблица 2  
Экспериментальные и рассчитанные интенсивности как функция углов  $\varphi$  и  $\psi$   
для ПМПФ

$hkl$	$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{расч}}$									
		$\varphi=56^\circ$			$\varphi=58^\circ$			$\varphi=60^\circ$			
		$\psi=50^\circ$	$\psi=60^\circ$	$\psi=90^\circ$	$\psi=50^\circ$	$\psi=60^\circ$	$\psi=90^\circ$	$\psi=50^\circ$	$\psi=60^\circ$	$\psi=90^\circ$	
110	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
220	57	25	24	36	35	32	46	47	44	58	
310	}	19	6,5	7	13	8	8	15	9	9	19
120		30	9	12	24	9	12	25	8	11	30
212	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
002	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	

в то время как дифракционное поле меридиональных рефлексов простирается до  $d=1,5$ – $2$  Å. Переход от ПМПФ к ПМБ и ПМТФ, т. е. увеличение числа фениленовых циклов в мономерном звене, должен приводить к возрастанию доли удельного объема менее плотных слоев Б, о чем свидетельствует изменение как экспериментальных, так и теоретических значений плотностей [4]. В менее плотно упакованных слоях ПМБ и ПМТФ дифенилу и терфенилу нет необходимости образовывать плоскую конформацию [11], однако из полученной дифракционной картины не представляется возможным уточнить структуру ПМБ и ПМТФ и установить относительное азимутальное положение фениленовых циклов в цепи.

\* ЕНТ – расширенный метод Хюкеля.

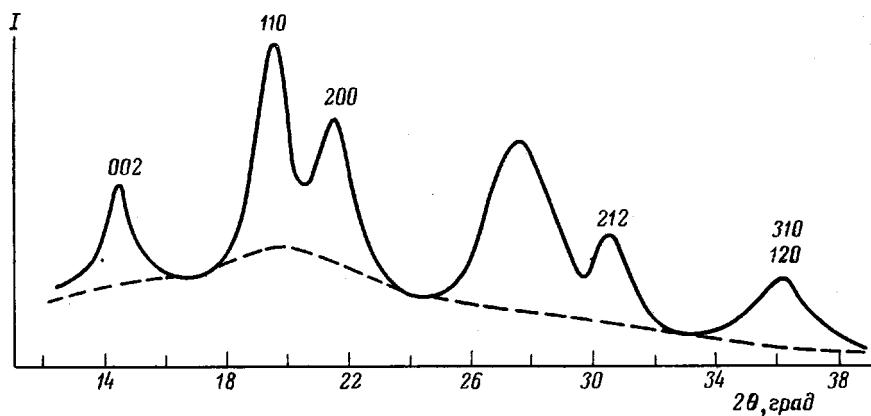


Рис. 4. Кривая интенсивности, полученная фотометрированием порошкограмм ПМПФ. Цифры на кривой – индексы опорных рефлексов  $hkl$

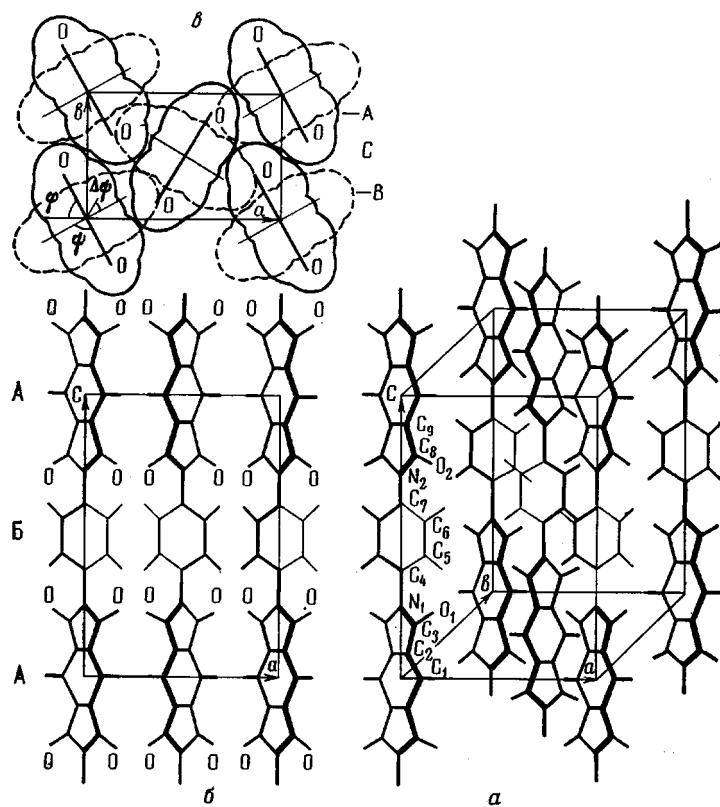


Рис. 5. Кристаллическая структура ПМПФ (a), проекция структуры на плоскости  $ac$  (б) и  $ab$  (в)

Таким образом, предложенная нами взаимная укладка молекул в упорядоченных областях всех трех полимеров соответствует минимуму на поверхности энергии, рассчитанной с помощью атом-атомных потенциалов и принципу плотной упаковки пиромеллитимидных фрагментов. Основными межмолекулярными силами, определяющими эту укладку, являются силы вандерваальсового взаимодействия в плотно упакованных слоях пиромеллитимидных фрагментов. Вывод об определяющей роли пиромеллитимидных фрагментов в межмолекулярной укладке молекул ПМПФ,

Таблица 3  
Экспериментальные и рассчитанные значения межплоскостных расстояний  $d$   
и интенсивностей для ПМПФ ( $\phi=60^\circ$ ,  $\psi=90^\circ$ )

$hkl$	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$	$I_{\text{эксп}}$		$I_{\text{расч}}$	$hkl$	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$	$I_{\text{эксп}}$		$I_{\text{расч}}$
			$a$	$b$					$a$	$b$	
110	4,64	4,62	о. с	100	100	211	3,25	3,26	ср		32,0
200	4,26	4,29	с	57	57,6	112	3,68	3,70	сл		8,7
020	—	2,74	—		0,2	212	2,93	2,96	ср	30	29,7
240	3,37	3,37	ср		28,0	312	2,30	2,34	ср		13,0
310	2,55	2,53	ср	19	14,4	122	—	2,40			1,6
120		2,61	ср		4,7	113	—	3,07	—		0,1
220	—	2,31	—	—	0,7	203	—	2,96	—		0,1
410	1,97	2,00			1,9	214	2,28	2,27	сл		9,0
411		1,97	сл		2,3	124	2,03	1,99	о. сл		2,8
400	1,97	2,15	сл		1,2	404	2,03	1,76	о. сл		3,0
321		1,95			4,4	114	2,49	2,56	о. сл		4,6
420	1,69	1,69			0,9	204	2,49	2,50	о. сл		0,3
510	1,69	1,64			0,3	001	12,37	12,30	о. сл		4,2
231		1,67	о. сл		0,5	002	6,13	6,15	ср	30	30,5
232	1,69	1,62			2,1	003	4,11	4,10	о. сл		1,4
131		1,77			0,8	004	5,08	5,08	ср		11,5
520	1,43	1,46	о. сл		2,7	005	2,46	2,46	о. сл		0,8
021	2,60	2,67	о. сл		4,6	006	2,05	2,05	сл		5,8

Примечание. а — Визуальная оценка интенсивности рефлексов; б — интенсивность опорных рефлексов. о. с — очень сильный, с — сильный,ср — средний, сл — слабый, о. сл — очень слабый.

Таблица 4  
Координаты атомов

Атом	X	Y	Z	Атом	X	Y	Z
C <sub>1</sub>	+0,081	-0,220	0	C <sub>6</sub>	+0,122	+0,111	0,557
C <sub>2</sub>	+0,039	-0,107	0,097	C <sub>7</sub>	0	0	0,614
C <sub>3</sub>	+0,069	-0,187	0,210	O <sub>2</sub>	+0,133	-0,361	0,752
N <sub>1</sub>	0	0	0,273	N <sub>2</sub>	0	0	0,727
O <sub>1</sub>	+0,133	-0,361	0,248	C <sub>8</sub>	+0,069	-0,187	0,790
C <sub>4</sub>	0	0	0,386	C <sub>9</sub>	+0,039	-0,107	0,903
C <sub>5</sub>	+0,122	+0,111	0,443				

ПМБ и ПМТФ согласуется с результатами работы [12], в которой было показано, что релаксационное поведение полиимидов различного строения зависит главным образом от строения диагидридной части повторяющейся единицы цепи.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
2 IV 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчев, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 1199, 1972.
  2. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Л. Н. Коржавин, Высокомолек. соед., A15, 2738, 1973.
  3. 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., A16, 1658, 1974.
  4. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 221, 609, 1975.
  5. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971.
  6. C. S. Petersen, Acta Chem. Scand., 23, 2389, 1969.
  7. Т. М. Бирштейн, А. Н. Горюнов, М. Я. Турбович, Молек. биол., 7, 683, 1973.
  8. J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289, 1966.
  9. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
  10. R. Hoffman, J. Chem. Phys., 39, 1397, 1963.
  11. A. Hargreaves, S. Hasankizvi, Acta Crystallogr., 15, 365, 1962.
  12. Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 88.
-