

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

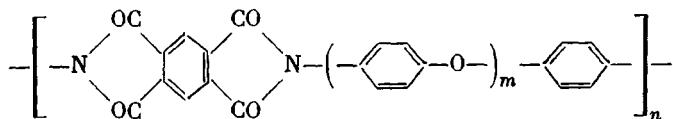
1980

УДК 541.64:539(199+26)

**О КОНФОРМАЦИОННОМ ПОЛИМОРФИЗМЕ АРОМАТИЧЕСКИХ  
ПОЛИИМИДОВ И ЕГО ВЛИЯНИИ НА РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ  
ИЗМЕРЕНИЯ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
РЕШЕТОК**

*Гинзбург Б. М., Магдалёв Е. Т., Волосатов В. Н.,  
Туйчиев Ш.*

Рентгенографическим методом исследовали упругость кристаллических решеток вдоль направления макроцепей ароматических полиимидов с общей формулой повторяющегося звена



при  $m=1, 2, 3, 4$ . По положению меридиональных рефлексов на большеугловых рентгенограммах определяли величину  $c'$  проекции повторяющегося звена на ось текстуры, а по смещению этих рефлексов при одноосном растяжении образцов (волокон и пленок) вдоль той же оси — модуль упругости  $E_k$ . Значения  $c'$  и  $E_k$  заметно изменяются при переходе от измерений по одному рефлексу к измерениям по другому, что связывается нами с существованием в одном образце кристаллографических модификаций, отличающихся конформацией цепей. По-видимому, более свернутые конформации дают меньшие значения  $c'$  и  $E_k$ ; из-за близости значений  $c'$  рефлексы, соответствующие разным модификациям, накладываются друг на друга, а значения  $c'$  и  $E_k$  определяются вкладом той или иной модификации в интенсивность составного рефлекса.

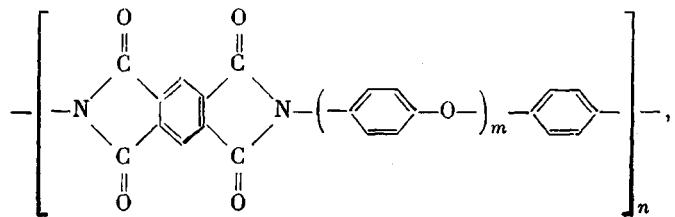
В ряде работ [1—4] указывалось на существование кристаллографических модификаций ароматических полиимидов, причем модификации отличались конформацией повторяющегося звена (и величиной проекции повторяющегося звена на ось текстуры); иными словами, для подобных полиимидов характерен конформационный полиморфизм.

Однако на большеугловых рентгенограммах волокон и пленок из ароматических полиимидов обычно наблюдается сравнительно небольшое количество независимых рефлексов, довольно размазанных в азимутальном и радиальном направлениях. Поэтому однозначное определение и выявление различных кристаллографических модификаций, особенно с близкими параметрами решеток, оказывается затруднительным.

В работе [1] наиболее однозначным образом выявлены кристаллографические модификации в ароматических полиэфиримидах. Однако пока не удалось установить закономерности между условиями обработки образцов и появлением тех или иных модификаций.

В данной работе не ставилась задача выявления этих закономерностей и получения различных кристаллографических модификаций полиимida. Тем не менее при рентгенографическом изучении взаимосвязи структуры ароматических полиимидов с упругостью кристаллических решеток [2, 4] обнаружен ряд фактов, анализ которых привел к выводу о наличии кон-

Формационного полиморфизма в группе полиимидов, описываемой общей химической формулой



где  $m=1$  (ПМ);  $m=2$  (ПФГ),  $m=3$  (ПМ-4) и  $m=4$  (ПМ-5).

По положению меридиональных рефлексов на большеугловых рентгенограммах волокон из указанных полиимидов определяли  $c'$ , а по их смещению под нагрузкой — величину  $E_k$ . Однако при переходе от одного меридионального рефлекса к другому наблюдалась заметная вариация величин  $c'$  и  $E_k$ . Мы полагаем, что вариация значений  $c'$  и  $E_k$  объясняется существованием в волокнах и пленках из данной группы полиимидов двух, а возможно, и более кристаллографических модификаций, отличающихся конформацией цепей, но очень близких, несмотря на вариацию, по величине  $c'$ .

В данной работе приведена совокупность имеющихся у нас данных о вариации  $c'$  и  $E_k$ , свидетельствующих, по нашему мнению, о существовании модификаций с различной конформацией цепей в ориентированных образцах из указанных полимеров. Кроме того, в предположении, что наибольшие из наблюдаемых значений  $E_k$  соответствуют модификациям с наиболее вытянутыми конформациями цепей, проведен анализ зависимостей  $E_k$  и жесткости цепей от числа шарнирных атомов  $m$ .

Методики получения лабораторных волокон и проведения рентгенографического эксперимента описаны подробно в работах [4, 5]. Погрешность в определении  $c'$  составляла 0,1–0,3%,  $E_k$  — 5–10%. В большинстве случаев меридиональные рефлексы на рентгенограммах исследованных полиимидов достаточно сильны и резки для надежного определения их положения, однако имеются явные указания на то, что они являются составными: профили распределения интенсивности в рефлексах асимметричны, зачастую наблюдается «двугорбость» профилей (рис. 1).

В некоторых случаях имели место меридиональные рефлексы, не соответствующие кристаллическим решеткам, согласующимся с появлением остальных рефлексов на рентгенограмме.

Иногда «двугорбость» наблюдается при съемках в условиях повышенной температуры (рис. 2), что, по-видимому, обусловлено различными тепловыми свойствами модификаций.

Все эти факты могут быть объяснены существованием модификаций с разной конформацией цепей \*.

На рис. 3 представлены зависимости  $c'$ , а на рис. 4 —  $E_k$  от номера рефлекса на меридиане  $n$ . По-видимому, в зависимости от вклада той или иной модификации в данный неразрешившийся или плохо разрешенный составной рефлекс наблюдается то или иное значение  $c'$ , промежуточное по величине между значениями  $c'$  для модификаций с наиболее и наименее вытянутыми конформациями цепей. В случае ПМ-5 наблюдается две

\* Отметим, что очень часто значения  $c'$  для различных конформаций могут быть одинаковыми, например для конформаций  $TGTG$  и  $T_3GT_3G$ , однако упругость таких цепей будет существенно разной; таким образом, определение  $E_k$  может служить одним из методов выявления существующих модификаций и конформационного полиморфизма.

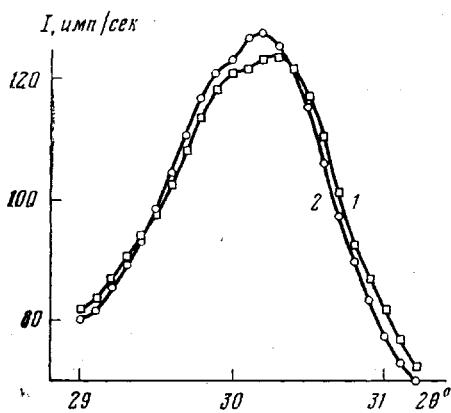


Рис. 1. Распределение интенсивности в одном из «составных» рефлексов на меридиане рентгенограммы волокна из ПМ-4. 1 – напряжение на волокне  $\sigma=0$ ; 2 –  $\sigma=12,8 \text{ кГ/мм}^2$

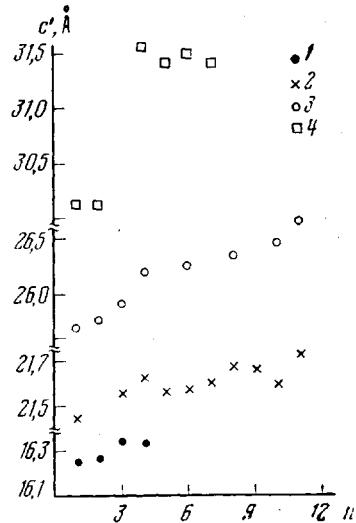


Рис. 3. Зависимость величины проекции повторяющегося звена  $c'$  от номера рефлекса на меридиане рентгенограммы ( $2c' \sin \theta = n\lambda$ ). Здесь и на рис. 4 1 – ПМ, 2 – ПФГ, 3 – ПМ-4, 4 – ПМ-5

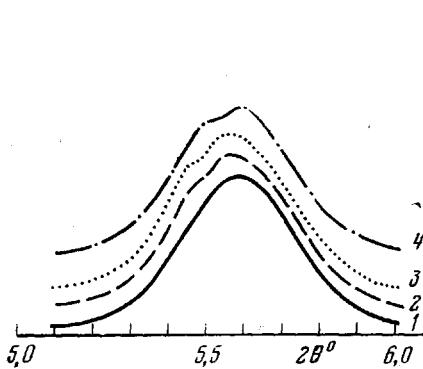


Рис. 2. Изменения профилей меридиональных рефлексов на второй слоевой линии рентгенограммы волокон из ПМ при вариации температуры съемки: 1 – 22, 2 – 200, 3 – 400 и 4 – 500°

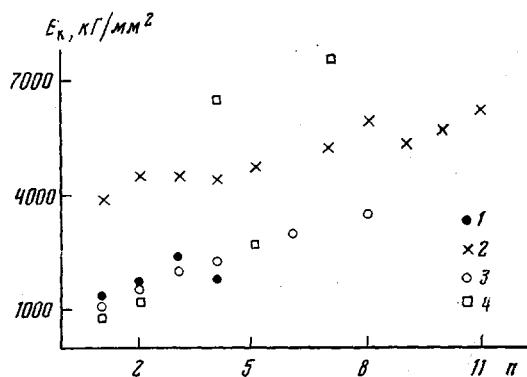
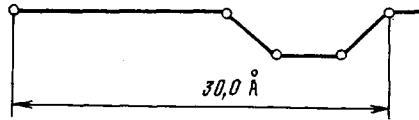
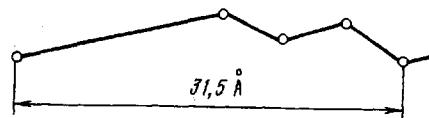


Рис. 4. Зависимость  $E_k$  от номера рефлекса на меридиане рентгенограммы

группы значений  $c'$ :  $\sim 30,0$  и  $\sim 31,5 \text{ \AA}$ , т. е. имеется явное превалирование вклада какой-либо одной модификации в тот или иной рефлекс. Наиболее вероятными представляются конформации цепей, схематически представленные ниже; жесткие «стержневидные» участки изображены отрезками прямых линий, разделенных шарнирными атомами кислорода; рассчитанные для них значения  $c'$  хорошо согласуются с экспериментальными.

В случае других полиимидов такого четкого разделения вкладов нет; явно наблюдается тенденция к росту  $c'$  с увеличением  $n$  (рис. 3).

Качественно наблюдается удовлетворительная корреляция зависимостей  $c'(n)$  и  $E_k(n)$ . Так, для ПМ-5 получено две группы значений  $E_k$  (рис. 4), а для остальных полиимидов характер зависимостей  $E_k(n)$  подобен характеру зависимостей  $c'(n)$ . Особенностью рассматриваемой группы полиимидов является наличие шарнирных атомов в диаминной ком-



поненте повторяющегося звена, причем все бензольные кольца диаминной компоненты встроены в полимерную цепь через связи, находящиеся в *пара*-положении.

В работах [6–8] показано, что в полимерных цепях подобного типа вращение вокруг связей, примыкающих к шарнирному атому, практически является свободным, незаторможенным. Различные конформации цепей оказываются эквиэнергетическими; для кристаллизации важной остается лишь возможность достаточно плотной упаковки цепей с данной конформацией. Таким образом, природа цепей создает благоприятные условия для образования конформационно отличных модификаций и их существования.

С другой стороны, образование полиимидов из полиамидокислот происходит в твердой фазе при термообработке исследованных волокон. Поэтому даже если какая-либо модификация является наиболее устойчивой с термодинамической точки зрения, при данных внешних условиях (небольшие различия в энергиях взаимной упаковки все же могут существовать) в различных локальных участках образцов, по-видимому, реализуются и другие модификации, а именно с такими конформациями цепей, для образования которых в момент имидизации необходимы наименьшие смещения фрагментов макромолекул. Иными словами, реализующиеся конформации макромолекул полиимидов в значительной степени предопределяются конформациями макромолекул полиамидокислот в волокнах, что в свою очередь зависит от условий формирования образцов.

Для данного полиимида кристаллитам с наиболее вытянутыми конформациями цепей естественно приписать по крайней мере наибольшие значения  $E_k$  из наблюдавшихся экспериментально.

На рис. 5 представлена зависимость наибольших значений  $E_k$  от числа шарнирных атомов  $m$  в диаминной компоненте. Там же приведены данные [5], соответствующие полиимиду (с условным обозначением ПМПФ), не содержащему шарнирных атомов в повторяющемся звене, но относящемуся к тому же полимераналогичному ряду ( $m=0$  в общей химической формуле). Значения площади, приходящейся на одну цепь в сечении кристаллической решетки поперек осей макромолекул, примерно одинаковы для всех исследованных полиимидов. Поэтому можно считать, что значения  $E_k$  непосредственно связаны с конформацией отдельной цепи в решетке. Рассмотрим эту связь более подробно.

**ПМПФ ( $m=0$ ).** Конформация цепи «стержневидна»; возможны только вращения циклов вокруг оси «стержня», не меняющие, однако, величины  $c'$ . ПМПФ относится к группе ароматических полиимидов с наибольшими значениями  $E_k$  [4, 5]; это является очевидным следствием «стержневидности» конформации.

**ПМ ( $m=1$ ).** Введение «шарнирного» атома кислорода в цепь резко меняет ее конформацию; основная конформация ПМ в кристаллической решетке — *транс*-зигзаг с очень длинными (~18 Å) стержневидными

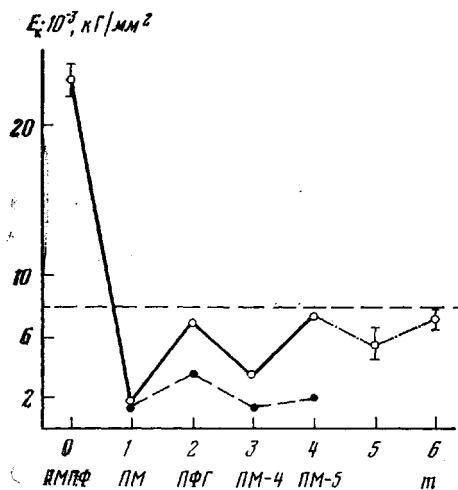


Рис. 5. Зависимость  $E_k$  от числа  $t$  «шарнирных» атомов в повторяющемся звене. Штрихпунктирная линия соответствует предполагаемым значениям  $E_k$  для несинтезированных пока ПМ-6 и ПМ-7. Горизонтальная пунктирующая линия соответствует предполагаемому значению  $E_k$  для поли-*n*-фениленоксида, темные кружки — значения макроскопического модуля упругости волокон, заимствованные из работы [13]

видных» участков ближе к оси волокна или оси макромолекулы при четных  $t$ , чем при нечетных. Это обстоятельство является решающим для упругих свойств цепей в решетке, особенно при малом числе «шарниров», когда доля длинных стержневидных участков в повторяющемся звене велика; это же обстоятельство определяет «пилообразный» характер зависимости  $E_k(t)$ . С ростом  $t$  зубцы «пилы» постепенно уменьшаются, а величина  $E_k$  приближается к значению, характерному, очевидно, для вытянутой конформации поли-*n*-фениленоксида  $-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\right]_n-$ .

Исходя из полученной закономерности, можно предсказать, что для наиболее вытянутой конформации полимида ПМ-6 (пока не синтезированного) значение  $E_k$  составит около  $6 \cdot 10^3$  кГ/мм<sup>2</sup>, а начиная с ПМ-7, влияние числа «шарниров» на  $E_k$  практически прекратится.

Следует подчеркнуть, что чем больше число «шарнирных» групп, тем сильнее может быть развит конформационный полиморфизм. Для достижения наиболее вытянутых конформаций цепей в волокнах из полимидов с большим числом «шарниров» необходимо достаточно сильно вытягивать волокна на стадии формования из полiamидокислот или подвергать их вытяжке при термообработке и переходе полiamидокислота  $\rightarrow$  полимид [11].

Поскольку в волокнах из ароматических полимидов, по-видимому, сравнительно легко достичь большой доли проходных цепей [12], то при достаточно больших степенях вытяжки (когда реализуются наиболее вытянутые конформации цепей) следует ожидать пилообразного характера зависимости модуля упругости  $E_0$  самих волокон от числа «шарниров». Некоторое подобие такой зависимости наблюдалось в работе [13], однако только волокна из ПФГ обладали заметно большим модулем  $E_0$ , чем во-

участками [9, 10]. При прочих равных условиях жесткость транс-зигзага обратно пропорциональна длине этих участков [10]. Дополнительное снижение  $E_k$  может быть обусловлено изгибом достаточно длинных стержневидных участков.

**ПФГ ( $t=2$ ).** Введение двух «шарниров» снова резко изменяет конформацию цепи, «улучшая» ее по сравнению с транс-зигзагом ПМ с точки зрения упругих свойств в решетке [9]. В соответствии с «улучшенной» конформацией значение  $E_k$  для ПФГ значительно выше, чем для ПМ, хотя и уступает  $E_k$  для ПМПФ\*. Отметим, что с-ось ПФГ наклонена к оси текстуры на 8°40', т. е. настолько, чтобы длинная «стержневидная» часть молекулы была расположена практически вдоль оси текстуры [9].

**ПМ-4 ( $t=3$ ) и ПМ-5 ( $t=4$ ).** Рассматривая далее конформации цепей ПМ-4 и ПМ-5, близкие к наиболее вытянутым, можно сделать вывод о том, что направление «стержневидных» участков ближе к оси волокна или оси макромолекулы при четных  $t$ , чем при нечетных. Это обстоятельство является решающим для упругих свойств цепей в решетке, особенно при малом числе «шарниров», когда доля длинных стержневидных участков в повторяющемся звене велика; это же обстоятельство определяет «пилообразный» характер зависимости  $E_k(t)$ . С ростом  $t$  зубцы «пилы» постепенно уменьшаются, а величина  $E_k$  приближается к значению, характерному, очевидно, для вытянутой конформации поли-*n*-фениленоксида  $-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\right]_n-$ .

\* Определенное ранее [10] значение  $E_k$  для ПФГ оказалось преувеличенным, что было связано с несовершенством методики измерений на малоугловом дифрактометре. Такое значение  $E_k$  не согласовывалось с конформацией цепи в решетке, что отмечалось в работе [10].

локна из ПМ, ПМ-4 и ПМ-5; модуль остальных волокон был примерно одинаков (рис. 5). По-видимому, волокна из ПМ-4 и ПМ-5 были недостаточно сильно вытянуты на стадии формования их из полиамидокислот.

Таджикский государственный университет  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
21 VII 1978

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

## ЛИТЕРАТУРА

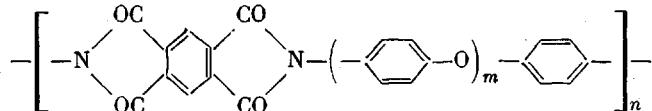
1. А. В. Сидорович, Ю. Г. Баклагина, Ю. С. Надежин, Высокомолек. соед., *B18*, 333, 1976.
2. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалев, В. Н. Волосатов, Н. Р. Прокопчук, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., *B18*, 918, 1976.
3. Е. Т. Магдалев, Высокомолек. соед., *B20*, 132, 1978.
4. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалев, В. Н. Волосатов, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1978, 781.
5. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалев, В. Н. Волосатов, Н. Р. Прокопчук, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1976, 771.
6. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., *A17*, 1955, 1975.
7. Т. М. Birshtein, V. A. Zubkov, I. S. Milevskaya, V. E. Eskin, I. A. Baranovskaya, M. M. Koton, V. V. Kudryavtzev, V. P. Sklizkova, Europ. Polymer J., *13*, 375, 1977.
8. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., *A19*, 54, 1977.
9. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., *A14*, 1199, 1972.
10. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, Г. Палинкаш, О. Е. Прохоров, Ш. Туйчиев, Механика полимеров, 1972, 1014.
11. Б. М. Гинзбург, В. Н. Волосатов, Е. Т. Магдалев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., *A20*, 900, 1978.
12. Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., *B14*, 308, 1972.
13. Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Ф. С. Флоринский, Н. В. Ефанова, А. М. Дубнова, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Высокомолек. соед., *A18*, 707, 1976.

## ON THE CONFORMATIONAL POLYMORPHISM OF AROMATIC POLYIMIDES AND ITS EFFECT ON THE X-RAY MEASUREMENTS OF ELASTIC MODULUS OF CRYSTAL LATTICES

Ginzburg B. M., Magdalev E. T., Volosatov V. N., Tutchiev Sh.

### Summary

The elasticity of crystal lattices along the direction of macrochains of aromatic polyimides with repeating unit



with  $m=1, 2, 3, 4$  has been studied by X-ray method. The value ( $c'$ ) of projection of repeating unit on the texture axis was determined by the position of a longitudinal maxima on the wide-angle diagrams. The displacement of these maxima at the uniaxial elongation of samples (fibers and films) along this axis permits to determine the elastic modulus ( $E_c$ ). The  $c'$  and  $E_c$  values change with the change of measured maximum. This fact can be explained by the existence of crystallographic or mesomorphic modifications with different chain conformations in the same sample. Apparently to the more coiled conformations the lower  $c'$  and  $E_c$  values correspond. Because of the proximity of  $c'$  values the maxima corresponding to different modifications overlap and the values of  $c'$  and  $E_c$  depend on the contribution of each conformation into the intensity of a composite maximum.