

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИАМИДОИМИДОВ И ПОЛИЭФИРАМИДОИМИДОВ

*Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Михайлова Н. В.,  
Сидорович А. В., Прохорова Л. К.*

Методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и термомеханики изучена структура ориентированных полиамидоимидов и полиэфираамидоимидов, отличающихся строением диаминного фрагмента. Показано, что при термообработке пленок полиамидокислот, вытянутых на 150–250%, происходит резкое изменение дихроизма по лоску поглощения в области температур 180–250° для полиамидоимидов и полиэфираамидоимидов, содержащих в диаминном фрагменте *n*-фениленовое звено, и в области 270–300° для полимеров, содержащих фенилел в *meta*-положении. По рентгеновским данным при этом образуется высокоориентированная кристаллическая или мезоморфная структура. Определены кристаллографические параметры упорядоченных структур и предложено конформационное строение полиамидоимидов и полиэфираамидоимидов. Для полиамидоимида, содержащего в диамине *n*-фениленовое звено, методом атом-атомных потенциалов определена наиболее энергетически выгодная взаимная укладка цепей в кристаллической решетке.

Среди термостойких полимеров полимииды и полиэфираимииды занимают особое место благодаря комплексу ценных химических, термических и диэлектрических свойств [1]. На основе ароматических полиамидов получены термостабильные волокна с рекордными для органических полимеров значениями прочности и начального модуля [2]. Это обстоятельство предопределяет большой интерес к синтезу и исследованию ароматических полиамидоимидов (ПАИ) и полиэфираамидоимидов (ПЭАИ), разнообразие в химической структуре которых достигается за счет модификации диангидридных и диаминных составляющих мономерного звена [3, 4].

Мы исследовали ориентированные пленки ПАИ, полученные на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и ПЭАИ — на основе диангидрида *n*-фенилен-бис-тримеллитата. В качестве диаминов использовали бис-(*n*-аминофениламида) терефталевой кислоты (ПАИ-I и ПЭАИ-III) и бис-(*n*-аминофениламида) изофталевой кислоты (ПАИ-II и ПЭАИ-IV) (рис. 1).

Изучали пленки полиамидокислот (ПАК) толщиной от 10 до 70 мкм, отлитые из ДМФ (характеристическая вязкость 1,7–2 дл/г) и вытянутые на 150–300% при комнатной температуре. Термическую имидизацию проводили прогреванием образцов до 380° и оценивали ИК-спектроскопическим методом на спектрофотометре UR-20. Рентгеновские исследования выполняли на установке ДРОН-2 и в камерах РКУ-114 и РКВ-86А; использовали  $\text{Cu } K\alpha$ -излучение. Термомеханические измерения проводили на образцах толщиной 50–60 мкм при разных напряжениях, меняющихся в пределах 1–100 кГ/см<sup>2</sup>.

На рис. 2 представлены результаты определения податливости *D* для ПАК ПАИ-I (рис. 2, а) и ПЭАИ-IV (рис. 2, б), полученные при разных напряжениях. Как и в случае ранее исследованных ПАИ [5], в данных полимерах с увеличением напряжения податливость уменьшается. При

этом у ПЭАИ-IV, в отличие от ПАИ-I, наблюдаются две области размягчения: при 165 и 270—275°. Аналогичная зависимость  $D$  от напряжения (рис. 2, *в*) наблюдалась для образцов ПЭАИ-IV, подвергнутых термической имидизации (300°, 30 мин). Обнаруженная особенность поведения полимеров этого класса свидетельствует о том, что уже при деформациях, составляющих десятки процентов, происходят значительные перестройки структуры, приводящие к уменьшению деформационной способности.

Структурные изменения, происходящие в пленках при ориентации и термообработке, были изучены нами методом ИК-поляризованной спектроскопии. В спектрах вытянутых пленок ПАИ и ПЭАИ наблюдает-

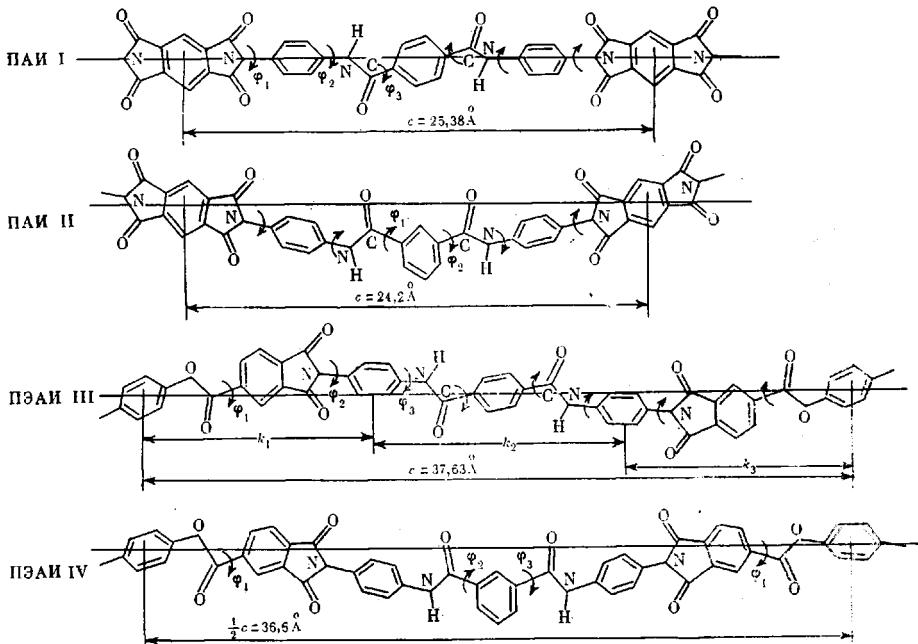


Рис. 1. Конформационное строение макроцепей ПАИ и ПЭАИ (указаны длина мономерного звена и углы внутреннего вращения  $\phi$ )

ся дихроизм полос поглощения, связанный с ориентацией макромолекул относительно оси вытяжки. Однако фактор ориентации [6] еще невелик:  $f=0,2$  для ПАИ-I, ПАИ-II и ПЭАИ-IV;  $f=0,4$  для ПЭАИ-III. При термообработке образцов наряду с имидизацией и кристаллизацией происходит увеличение ориентации макромолекул.

На рис. 3 приведено изменение дихроичного отношения  $R=D_{\parallel}/D_{\perp}$  в зависимости от температуры прогревания пленок. Видно, что поведение дихроизма полос поглощения зависит от строения диаминной части молекулы. У ПАИ-II наблюдается незначительное увеличение дихроизма при  $T>270^{\circ}$ , в то время как в ПАИ-I и ПЭАИ-III резкое изменение  $R$  происходит в области 180—250°. У образцов ПЭАИ-IV сильное изменение дихроизма наблюдается в области 270—300°.

По оптической плотности полосы  $1380 \text{ см}^{-1}$  ( $D = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3}$ ) была про-

ведена оценка степени имидизации в неориентированных и ориентированных пленках ПАИ и ПЭАИ при разных температурах (табл. 1). Как оказалось, циклообразование в вытянутых пленках происходит значительно быстрее, чем в неориентированных образцах: при одинаковой термообработке  $i_{\text{оп}} > i_{\text{неоп}}$  и максимальное значение  $i$  достигается раньше (например, у ПАИ-I на 50°). Сопоставляя рис. 3 и табл. 1, можно видеть, что измене-

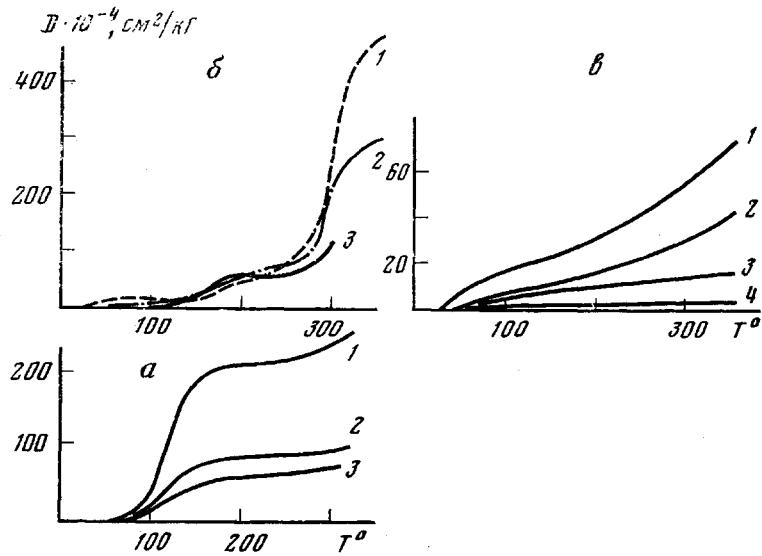


Рис. 2. Температурная зависимость податливости ПАК ПАИ-I (*a*), ПАК ПЭАИ-IV до (*б*) и после имидизации (*в*): значения напряжений: *a*: 1 — 1, 2 — 10, 3 — 25 кГ/см<sup>2</sup>; *б*: 1 — 1, 2 — 10, 3 — 50 кГ/см<sup>2</sup>; *в*: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 25 и 4 — 100 кГ/см<sup>2</sup>

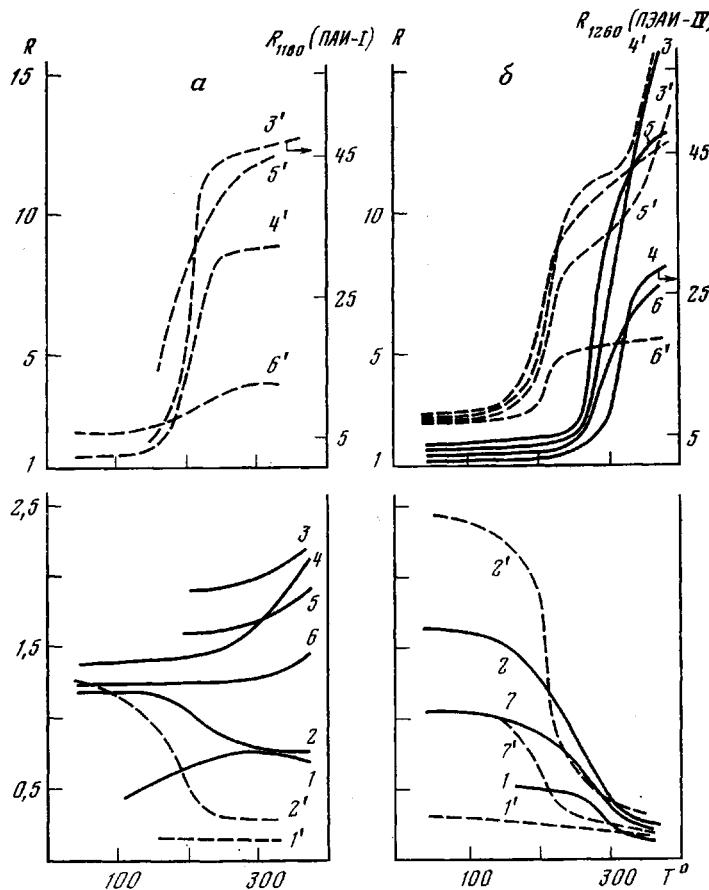


Рис. 3. Изменение дихроичного отношения  $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$  некоторых полос поглощения в зависимости от температуры предварительного прогревания вытянутых пленок:  
*а* — ПАИ-I (штриховая) и ПАИ-III (сплошная линия); *б* — ПЭАИ-III (штриховая) и ПЭАИ-IV (сплошная линия). Полосы: 1, 1' — 730; 2, 2' — 1100; 3, 3' — 1180; 4, 4' — 1260; 5, 5' — 1380; 6, 6' — 1530; 7, 7' — 1740 см<sup>-1</sup>

ние ориентации макромолекул в ПАИ-II и ПЭАИ-IV, содержащих в диамине *m*-фениленовый цикл, происходит после завершения циклообразования, т. е. уже в имидной форме. В ПАИ-I и ПЭАИ-III, содержащих в диаминном фрагменте *n*-фенилен, макромолекулы ориентируются одновременно с образованием имидных циклов. Наблюдаемый эффект резкого измерения *R* может быть результатом перехода макромолекул в более вытянутые конформации, которые реализуются в кристаллическом состоянии полимеров. Об этом свидетельствует тот факт, что в областях перехода изменяется не только величина, но и знак дихроичного отношения (у полосы  $1100 \text{ см}^{-1}$ ). После термообработки вытянутых пленок фактор ориентации достигает значений  $f=0,94$  в ПАИ-I и ПЭАИ-IV;  $f=0,32$  в ПАИ-II и  $f=0,89$  в ПЭАИ-III.

Таблица 1

Степень имидизации в ориентированных и неориентированных пленках  
ПАК ПАИ и ПЭАИ после их термообработки

ПАК	Степень имидизации * (%) после термообработки при температуре, °C					
	150	180	200	220	250	300
ПАИ-I	43	70	85	98	~100	—
	5	15	25	80	95	100
ПАИ-II	3	25	45	75	~100	—
	3	10	20	70	90	100
ПЭАИ-III	28	36	49	83	~100	—
	12	25	35	87	~100	—
ПЭАИ-IV	10	30	50	85	~100	—
	5	25	35	80	~100	—

\* В числителе — для ориентированной, в знаменателе — для неориентированной пленки.

Рентгенографическое исследование пленок ПАК ПАИ-I и ПЭАИ-III, вытянутых на 150—300% в парах ДМФ, указывало на образование в них аморфной текстуры. Дифракционная картина такой текстуры обладает четкими меридиональными рефлексами и ориентированным аморфным гало на экваторе, что свидетельствует о существовании дальнего порядка вдоль оси растяжения и ближнего в перпендикулярной плоскости [7]. При прогревании образцов до 130—150° начинается межмолекулярная укладка цепей и появление первого экваториального рефлекса в области  $2\theta=20-21^\circ$ . Дальнейшая термообработка пленок ведет к образованию аксиальной структуры у образцов ПАИ-I и аксиально-плоскостной текстуры у образцов ПЭАИ-III (рис. 4). Ось текстуры, совпадающей с направлением оси вытяжки, является ось полимерной цепи *c*. Все рефлексы текстуррентгенограммы ПАИ-I (табл. 2) были индицированы на основе ромбической решетки с двумя мономерными единицами в ячейке:  $a=8,64$ ;  $b=5,18$ ;  $c=25,4 \text{ \AA}$ . Через ячейку проходят две полимерные цепи. Плотность кристаллических областей и экспериментальные значения плотности соответственно равны:  $\rho_{\text{кр}}=1,54$  и  $\rho_{\text{эксп}}=1,51 \text{ г}/\text{см}^3$ .

На текстуррентгенограммах пленок ПЭАИ-III, прогретых до 150—170°, наблюдается большое количество меридиональных рефлексов с углом разориентации 30—35°. Дальнейшая термообработка образцов до 300° приводит к аномальному изменению интенсивности радиального и особенно азимутального профиля этих рефлексов. Одна часть этих рефлексов с межплоскостными расстояниями 12,43; 6,23; 4,15; 3,15; 2,09 Å заметно меняет свою интенсивность и азимутальную полуширину ( $\Delta\phi=10-12^\circ$ ), в то время как интенсивности другой части 001 рефлексов с  $d=18,55$ ; 9,3; 4,65; 5,28; 3,38 Å практически не меняются, а их азимутальная полуширина достигает 15—20°.

Таблица 2

Экспериментальные  $d_{\text{эксп}}$  и теоретические  $d_{\text{теор}}$  значения межплоскостных расстояний для ПАИ-I, ПЭАИ-III, ПЭАИ-IV

$hkl$	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{теор}}$	$I^*$	$hkl$	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{теор}}$	$I^*$
<b>ПАИ-I</b>							
110	4,44	4,44	с	110	4,72	4,72	о. с
310	2,51	2,52	сл	020	3,79	3,79	о. с
020	2,51	2,59		130	2,33	2,33	с
320	1,93	1,92	о. сл	220		2,35	
114	3,65	3,66	о. сл	310	1,94	1,94	ср
118	2,57	2,57		230		1,94	
208		2,54	ср	140	1,80	1,80	
212	3,21	3,21	о. с	320		1,78	сл
214	2,93	2,93	с	240	1,6	1,6	сл
218	2,25	2,28	ср	013	7,30	7,31	сл
314	2,38	2,34	о. сл	0115	4,13	4,15	с
024		2,37		0127	2,59	2,59	ср
002	12,81	12,7	ср	116	4,42	4,41	с
004	6,33	6,35	о. с	119	4,09	4,09	ср
008	3,165	3,16	о. с	1112	3,78	3,76	с
0010	2,52	2,54	сл	1115	3,43	3,42	с
0012	2,11	2,12	ср	1127	2,39	2,38	ср
				1133	2,07	2,03	о. с
<b>ПЭАИ-III</b>							
110	4,45	4,43	о. с	123	3,18	3,18	ср
200	4,17	4,16	о. с	126	3,09	3,10	ср
210	3,24	3,26	ср	1212	2,86	2,85	ср
120		2,50		2018	2,44	2,43	ср
220	2,43	2,20	ср	2027	2,04	2,04	с
107	4,52	4,49	ср	139		2,24	
2011	2,65	2,63	ср	229	2,26	2,27	ср
213	3,15	3,15	с	006		12,20	о. с
216	2,9	2,88	ср	0012	6,12	6,13	с
2112	2,26	2,25	ср	0018	4,07	4,09	ср
003	12,43	12,53	о. с	0024	3,05	3,07	с
006	6,23	6,27	ср	0030	2,44	2,45	ср
009	4,15	4,14	о. с	0036	2,05	2,04	с
0012	3,15	3,13	с				
0018	2,09	2,08	ср				

\*  $I$  — интенсивность; с — сильная; о. с — очень сильная;ср — средняя; сл — слабая;  
о. сл — очень слабая.

В табл. 2 приведены межплоскостные расстояния для той части рефлексов на текстуррентгенограммах ПЭАИ-III, которые удалось индицировать достаточно хорошо, если рассматривать экваториальную решетку прямоугольной с параметрами  $a=8,32$ ;  $b=5,25 \text{ \AA}$ . Период вдоль оси полимерной цепи  $c=37,6 \text{ \AA}$ . Эти рефлексы получены от упорядоченных областей  $A$ , угол разориентации которых относительно оси вытяжки, как правило, не превышает  $10-12^\circ$ . Плотность упорядоченных областей и экспериментальные значения плотности соответственно равны  $1,56$  и  $1,50 \text{ г/см}^3$ . Через ячейку проходят две полимерные цепи.

Конформации макромолекул ПАИ-I и ПЭАИ-III были рассмотрены при помощи атомных моделей и рассчитаны как функции углов внутреннего вращения диаминного и диангидридного (для ПЭАИ-III) фрагментов цепи. Эти расчеты позволили объяснить факт существования у ПЭАИ-III двух типов меридиональных рефлексов:  $001_A$  ( $\Delta\phi=10-12^\circ$ ) и  $001_B$  ( $\Delta\phi=-15-20^\circ$ ), которым соответствуют периоды  $c_A=37,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$  и  $c_B=37,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$ . Меридиональные рефлексы  $001_B$ , по всей вероятности, возникают от той части структуры В, для которой характерен дальний порядок вдоль цепи и ограниченный азимутальный порядок в перпендикулярной плоскости. Такая мезоморфная структура дает на экваторе один рефлекс с

$d=4,4 \text{ \AA}$ . Причиной того, что от структуры В не наблюдается рефлексов, ответственных за трехмерный порядок в расположении атомов, т. е. рефлексов  $hkl$ , является их конформационная неустойчивость, обусловленная в свою очередь большой свободой внутреннего вращения. На рис. 1 приведено конформационное строение ПАИ-I и ПЭАИ-III, содержащих в диаминном фрагменте фенилентерефталамидные группировки.

Рентгенографическое исследование полимеров ПАИ-II и ПЭАИ-IV, содержащих в диаминной составляющей мета-присоединенные фенильные циклы, показало, что структурные изменения, происходящие в них при прогревании, отличаются от изменений, наблюдавшихся у ПАИ-I и ПЭАИ-III. Нам не удалось закристаллизовать ориентированные пленки ПАИ-II, прогревая их до  $350^\circ$ . Дифракционная картина этого полимера

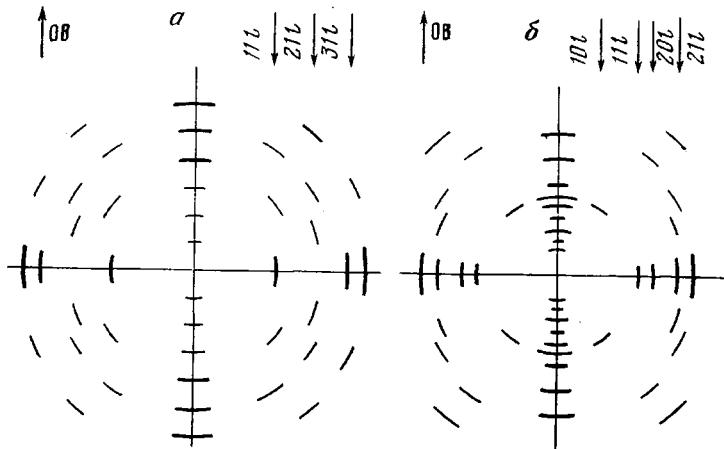


Рис. 4. Схема расположения рефлексов на рентгенограммах пленок ПАИ-I (а) и ПЭАИ-III (б), вытянутых на 230% и прогретых до  $350^\circ$ . ОВ — ось вытяжки

характеризовалась наличием большого числа четких меридиональных рефлексов ( $d=8,03; 5,97; 4,89; 4,02; 3,03; 2,43 \text{ \AA}$ ), свидетельствующих о высокой ориентации макроцепей вдоль оси вытяжки (рис. 5, а). В экваториальной области на фоне аморфного гало наблюдали два размытых рефлекса в области  $d=10,5$  и  $4,5 \text{ \AA}$ . На основании этих данных можно предположить, что, несмотря на термическую обработку, межмолекулярная укладка цепей затруднена и полимер остается в мезоморфном состоянии. Конформационные расчеты ПАИ-II показали, что экспериментально наблюдаемому периоду идентичности вдоль полимерной цепи ( $c_{\text{эксп}} = 24,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ) отвечают конформации с углами внутреннего вращения  $\varphi_1 = 30$  и  $\varphi_2 = 150^\circ$  (рис. 1).

В образцах ПАК ПЭАИ-IV, вытянутых на 250—300%, отмечалось образование аморфной текстуры, которая сохранялась в процессе прогревания полимера до  $250^\circ$ . Дальнейшая термообработка пленок ведет к образованию у ПЭАИ-IV высококристаллической структуры, аксиальная ось которой совпадает с направлением оси вытяжки (рис. 5, б). Рефлексы на рентгенограммах индицируются, если рассматривать экваториальную решетку прямоугольной с параметрами  $a=6,03$  и  $b=7,58 \text{ \AA}$ ; период вдоль оси вытяжки  $c=73,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$ . Результаты экспериментальных и вычисленных межплоскостных расстояний приведены в табл. 2. Плотность кристаллических областей для четырех мономерных единиц в ячейке равна  $1,52 \text{ g/cm}^3$ ; экспериментальное значение плотности  $1,48 \text{ g/cm}^3$ . Конформация цепи, рассчитанная для различных углов внутреннего вращения  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  и отвечающая половине экспериментально наблюданного периода  $c$ , приведена на рис. 1 ( $\varphi_1 = 20$ ,  $\varphi_2 = 30$ ,  $\varphi_3 = -30^\circ$ ).

Следует отметить, что наличие меридиональных рефлексов с  $l=3n$  для ПЭАИ-III и  $l=6n$  для ПЭАИ-IV, вероятно, обусловлено существованием псевдoperiodичности с соответствующей по оси с кратностью. Можно разбить мономерные звенья этих полимеров на группировки  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  (рис. 1), содержащие почти одинаковое количество атомов и связанные трансляцией  $1/3c$  для ПЭАИ-III и  $1/6c$  для ПЭАИ-IV. Не исключается возможность взаимного смещения этих группировок вдоль оси с на соответствующие доли периода.

Повышенная жесткость цепи полимера ПАИ-I дала возможность провести поиск взаимного расположения макроцепей в кристаллической ячейке отбором наиболее вероятного варианта структуры по рентгеновским данным и вычислением минимума свободной энергии методом атом-атом-

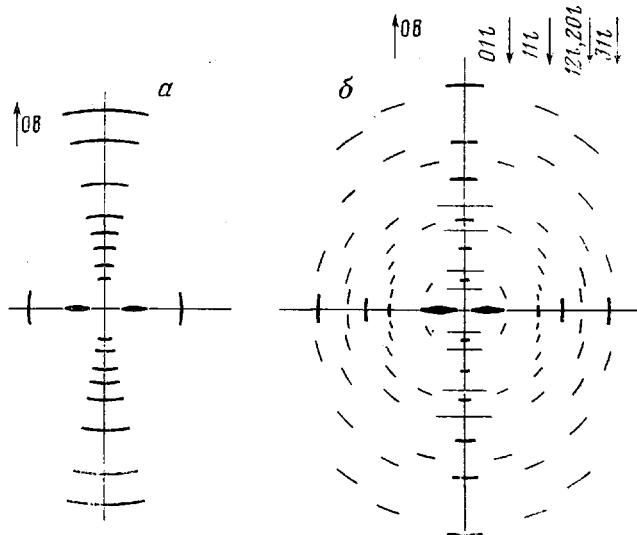


Рис. 5. Схема расположения рефлексов на рентгенограммах ПАИ-II (a) и ПЭАИ-IV (b), вытянутых соответственно на 150 и 200% и прогретых до 350°

ных потенциалов. Небольшое количество рефлексов на рентгенограмме не позволяет однозначно определить пространственную группу симметрии. Однако так как дифракционная картина ПАИ-I похожа на картину, полученную от волокон полимида на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина [8], можно ожидать, что взаимная укладка диангидридных фрагментов у этих двух полимеров должна быть подобной. Так как полимер ПАИ-I начинает кристаллизоваться, когда имидизация образца мала (10% у неориентированных и 50% у ориентированных пленок), можно предположить, что инициатором взаимной укладки цепей является диаминный фрагмент. Кроме того, равенство кристаллографического параметра  $b=5,18 \text{ \AA}$  у ПАИ-I и поли-*n*-фенилентерефталамида дает основание считать, что упаковка диаминных фрагментов в ячейке ПАИ-I может быть аналогична межмолекулярной укладке цепей поли-*n*-фенилентерефталамида [9].

На основании вышеизложенного все рефлексы рентгенограмм ПАИ-I следует индицировать для моноклинной ячейки с параметрами  $a=8,64$ ;  $b=5,18$ ;  $c=25,4$  (ось волокна) и  $\beta=90^\circ$ . Наличие центров инверсии в диаминном и диангидридном фрагменте цепи позволило предположить, что вероятной пространственной группой может оказаться группа  $P2_1/a$ . В этом случае полимерные цепи, проходящие через ячейку, могут быть локализованы в центре и углах этой ячейки (рис. 6). Для такой структуры мы провели оценку энергии межмолекулярного взаимодействия диамин-

ных и диангидридных фрагментов, используя описанную ранее методику [8]. В качестве эмпирического атом-атомного потенциала был выбран потенциал Дашевского [10]; специальный потенциал, описывающий энергию водородной связи, не вводили.

Энергия системы зависит от параметров решетки, от углов взаимного поворота фрагментов и от взаимной ориентации соседних цепей. Были найдены минимумы энергии таких систем (диаминных и диангидридных составляющих), как функции угла  $\tau$ , характеризующего положение плоскости рассматриваемого фрагмента относительно кристаллографической пло-

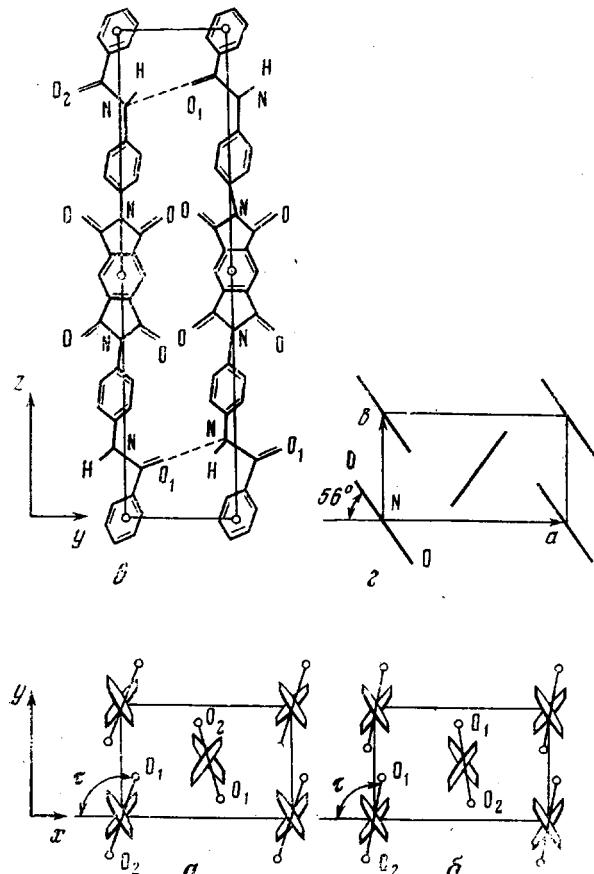


Рис. 6. Проекция на плоскость  $ab$  диаминных (а, б) и диангидридных (в) фрагментов ПАИ-І для I (а) и II (б) типов укладок. Взаимное расположение молекул ПАИ-І в слое  $bc$  (в) (штрихом указаны водородные связи  $N-H \dots O$ )

скости 010, для двух типов ориентации цепей I и II (рис. 6, а и 6, б). В случае I варианта минимальное значение энергии ( $-29$  ккал/моль) для диаминного слоя соответствует укладке, когда плоскости амидных группировок составляют с плоскостью 010 угол  $\tau=110^\circ$  (рис. 6, а). Длина водородной связи  $NH \dots O$  равна  $3,14$  Å, а угол  $NHO=160^\circ$ . Для варианта II обнаружены два минимума энергии:  $E_1=-42,15$  ккал/моль при  $\tau=86^\circ$  и  $E_2=-42,22$  ккал/моль при  $\tau=94^\circ$  (рис. 6, б). Длины водородных связей для обоих укладок типа II одинаковы и равны  $3,11$  Å. Оба типа ориентации обнаруживают структуру, в которой плоскости амидных группировок лежат почти в плоскости 100 ( $cb$ ). Такая ориентация диаминных фрагментов, как и в случае полип-фенилентерефталамида, приводит к возникновению слоев, содержащих водородные связи (рис. 6, в).

Ориентации диангидридных фрагментов в I и II варианте одинаковы: угол между плоскостью пиромеллитимидного фрагмента и плоскостью 010 равен  $56^\circ$  (рис. 6, г). Вклад в энергию решетки равен  $-16,2 \text{ ккал/моль}$  для I и  $-13,5 \text{ ккал/моль}$  для II варианта укладки.

Очевидны энергетические преимущества II варианта взаимной ориентации цепей для укладки их в регулярную структуру (имея в виду суммарную энергию диаминного и диангидридного слоев). Наличие достаточно глубокого минимума для I варианта укладки свидетельствует о том, что при смешении различных ориентаций может быть достигнута достаточно устойчивая регулярная структура. Следует отметить, что наблюдаемая водородная связь должна быть отнесена к слабым водородным связям, и, несомненно, должен быть выигрыш энергии за счет большого числа этих специфических взаимодействий.

Таким образом, на основании представленных экспериментальных данных и расчетов энергии взаимной укладки макроцепей ПАИ-I можно предположить, что введение в полиимида амидных группировок может привести к инициирующей роли диаминных фрагментов в процессе кристаллизации и организации упорядоченной структуры. Окончательный выбор структуры будет сделан в результате расчета дифракционной картины ориентированных образцов ПАИ-I. При этом будет рассмотрен также случай, когда соседние цепи сдвинуты вдоль оси с на половину периода. Энергетический расчет смешанного диамин-диангидридного слоя покажет, насколько реально существование такой структуры.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 X 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», 1975.
3. М. М. Котон, Высокомолек. соед., А16, 1199, 1974.
4. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Н. П. Кузнецова, Л. К. Прохорова, Высокомолек. соед., Б16, 788, 1974.
5. А. В. Сидорович, Н. В. Михайлова, Ю. Г. Баклагина, М. М. Котон, В. А. Гусинская, Т. В. Багракова, К. А. Ромашкова, Высокомолек. соед., А21, 172, 1979.
6. R. D. Fraser, J. Chem. Phys., 29, 1428, 1952.
7. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цвягин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
8. Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., А18, 1235, 1976.
9. M. G. Northolt, J. J. Van Aarsten, J. Polymer Sci., Polymer Letters, 11, 333, 1973.
10. В. Г. Дащевский, Конформация органических молекул, «Химия», 1974, стр. 111.

#### THE STRUCTURE OF ORIENTED FILMS OF POLYAMIDOIMIDES AND POLYESTER AMIDOIMIDES

Baklagina Yu. G., Milevskaya I. S., Mikhailova N. V.,  
Sidorovich A. V., Prokhorova L. K.

#### Summary

The structure of oriented polyamidoimides (PAI) and polyester amidoimides (PEAI) with different structure of diamine fragment has been studied by X-ray analysis, IR-spectroscopy and thermomechanical methods. It has been shown that the thermal treatment of the films of polyamic acids elongated to 150-250% results in the sharp change of the dichroism of the absorption bands in the temperature range 180-250° for PAI and PEAI with *p*-phenylene in the diamine fragment and in the temperature range 270-300° for polymers with *m*-phenylene. The formation of highly oriented crystalline or mesomorphic structure was proved by X-ray data. The crystallographic parameters of ordered structures were found and conformational structure of PAI and PEAI was proposed. For PAI containing *p*-phenylene in diamine the most energetically advantageous packing of chains in the crystalline lattice was calculated by atom-atomar potentials.