

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
Краткие сообщения

Том (Б) XXVI

1984

№ 1

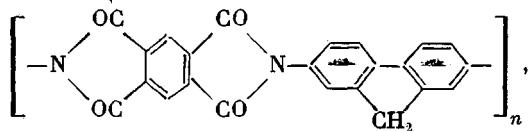
УДК 541.64:539.2

НАДМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК  
ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ  
КИСЛОТЫ И 2,7-ДИАМИНА ФЛУОРена

Лаврентьев В. К., Сидорович А. В.

При термической циклодегидратации полииimidных волокон наряду с химическими факторами (имидизация, деструкция) в формировании упруго-прочных свойств важную роль играют физические, связанные с организацией надмолекулярной структуры конечного продукта [1]. Поэтому представляется важным изучение надмолекулярного строения полииimidов в зависимости от температуры, режима термообработки, степени ориентации.

В настоящей работе исследована морфология пленок полииимида на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и 2,7-диамина флуорена (ПМФ).



характеризующегося высокими значениями прочности, модуля упругости и термостабильности.

Пленки готовили по известной методике [2] отливом на стекло из раствора полииамидокислоты (ПАК) в ДМФ. После сушики в течение 1 сут при 40° пленки ПАК толщиной 40–50 мкм подвергали вытяжке на термомеханической установке УМИВ-ЗМ. Максимальная степень вытяжки  $\lambda = l/l_0$ , где  $l$  – конечная длина,  $l_0$  – начальная длина образца, достигала значения 1,4. После вытяжки пленки прогревали в вакууме при различных температурах в интервале от 25 до 500°. При термообработке происходила имидизация – превращение ПАК в полииимид.

Рентгенографические исследования в широких углах проводили на дифрактометре ДРОН-2.0, использовали гониометрическую головку для текстурированных образцов, съемку проводили на «просвет». Малоугловые рентгенограммы получали на камере КРМ-1 с ионизационной регистрацией.

На дифрактограммах неориентированных пленок ПАК наблюдается четкий кристаллоподобный рефлекс ( $2\theta=6,4^\circ$ ), соответствующий периоду идентичности  $C=14,7 \text{ \AA}$ , и широкое аморфное гало (рис. 1). Это свидетельствует о наличии в образцах областей, в которых укладка макроцепей имеет мезоморфный характер [3]. При прогревании в области 130–150° происходит некоторое сужение аморфного гало, указывающее на улучшение упаковки макромолекул. В интервале 150–200° период идентичности увеличивается до 16,3  $\text{\AA}$ , появляются несколько порядков рефлекса, отвечающего внутрицепному строению полимера, вместо аморфного гало возникает несколько достаточно узких кристаллических рефлексов, в этой же температурной области, по данным ИК-спектроскопии [4], в основном за-

вершается имидизация. При дальнейшем прогревании (вплоть до 530°) период идентичности остается неизменным.

Для ориентированных образцов были получены меридиональные (вдоль оси вытяжки) и экваториальные (перпендикулярно оси вытяжки) дифрактограммы (рис. 2). Уже в исходных пленках ПАК, вытянутых до различных степеней, наблюдается ориентация. Из рис. 2 видно, что в растянутых ПАК-пленках ( $\lambda=1,05$  и 1,4) рефлекс при  $2\theta=6,4^\circ$ , соответствующий порядку вдоль цепи, на экваториальных дифрактограммах менее интенсивен, чем на меридиональных. Следовательно, уже при 5%-ной вытяжке отдельные участки макрополей ориентированы по направлению

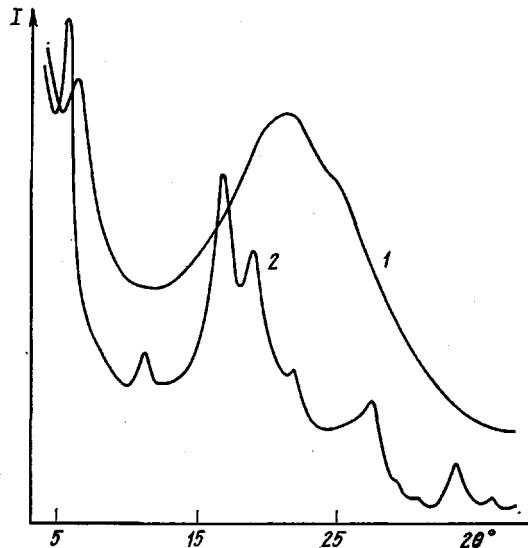


Рис. 1. Дифрактограммы исходной неориентированной пленки ПМФ (1) и пленки, прогретой до 400° (2)

вытягивания. При достижении максимального значения  $\lambda=1,4$  рефлекс  $2\theta=6,4^\circ$  на экваториальной дифрактограмме значительно ослаблен (рис. 2, кривая 3). Это свидетельствует об ориентации основной массы макромолекул вдоль оси вытяжки. Прогрев до 400° этих образцов приводит к полному исчезновению на экваторе рефлексов продольной упорядоченности. Поскольку для возникновения рентгеновской дифракции необходимо наличие участков, содержащих не менее пяти-шести повторяющихся звеньев [5], полученные данные указывают на отсутствие таких и более протяженных участков макромолекул, ориентированных перпендикулярно оси вытяжки. У образцов с  $\lambda=1,05$  и после прогревания на экваторе наблюдается очень малый по интенсивности рефлекс, отвечающий регулярности вдоль цепи.

По азимутальной полуширине меридиональных рефлексов был рассчитан средний угол разориентации макромолекул относительно оси вытяжки  $\alpha_{cp}$ . Для расчетов фактора разориентации упорядоченных областей была применена формула

$$F = \frac{\overline{3 \cos^2 \alpha - 1}}{2},$$

в которой вместо  $\overline{\cos^2 \alpha}$  использовали  $\overline{\cos^2 \alpha_{cp}}$  [6]. Фактор ориентации претерпевает резкие изменения (рис. 3, a) в области имидизации (170–200°). При дальнейшем прогревании величина  $F$  незначительно увеличивается, очевидно, вследствие упорядочения при кристаллизации. Возрастание  $\lambda$  приводит к увеличению  $F$  как в начальном, так и в конечном состоянии.

Однако уже при  $\lambda=1,05$  после прогревания  $F$  достигает значения 0,8. Иллюстрирует это рис. 3, б, на котором приведена зависимость  $F$  от степени растяжения исходных ПАК-пленок после термообработки при  $400^\circ$ . Оценить количественно степень ориентации исходных ПАК-пленок при степени вытяжки 1,05–1,2 по соотношениям для  $F$  невозможно. Величиной, позволяющей качественно оценить степень ориентации ПАК, может слу-

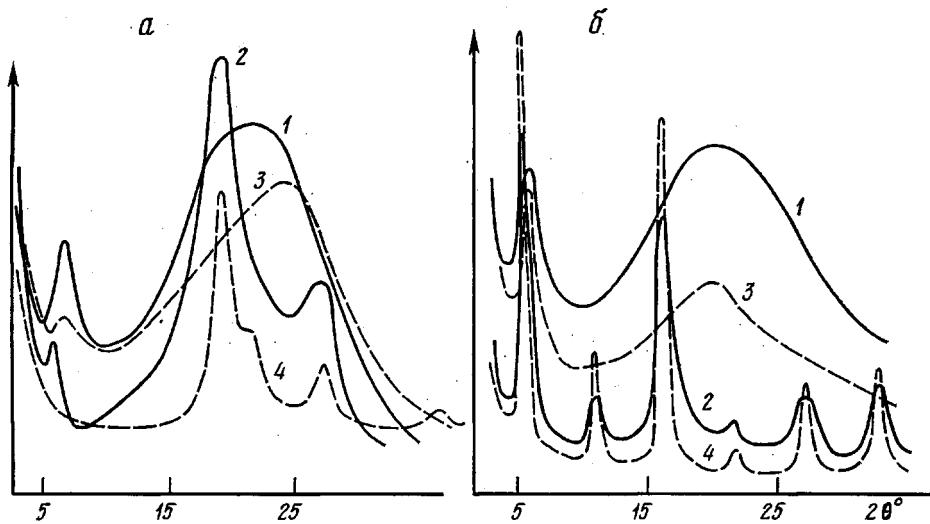


Рис. 2. Экваториальные (а) и меридиональные (б) дифрактограммы ориентированных пленок ПМФ: 1, 3 – пленка ПАК до, 2, 4 – после прогревания до  $400^\circ$ ;  $\lambda=1,05$  (1, 2) и  $1,4$  (3, 4)

жить отношение интегральной интенсивности рефлекса  $2\theta=6,4^\circ$  к интенсивности аморфного гало на меридиональных дифрактограммах. Ход зависимости этой величины от степени вытяжки (рис. 4) аналогичен зависимости  $F$  от  $\lambda$  для прогретых образцов. По известным значениям фактора ориентации образцов ПАК с  $\lambda=1,3$ – $1,4$  проградуировали кривую и полу-

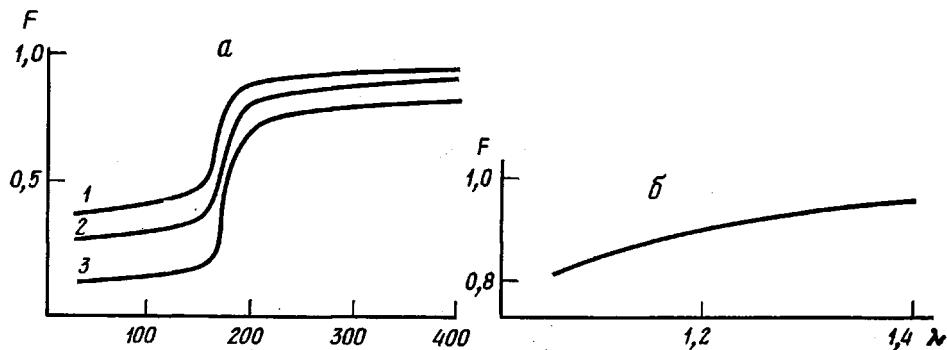


Рис. 3. Зависимость фактора ориентации от температуры прогревания при  $\lambda=1,4$  (1);  $1,2$  (2) и  $1,05$  (3) (а) и от степени вытяжки в пленках, прогретых до  $400^\circ$  (б)

чили значения  $F$  для образцов с  $\lambda=1,05$ – $1,2$ . Для образца с  $\lambda=1,05$   $F=0,1$ , т. е. ориентация очень мала.

По меридиональным и экваториальным рефлексам была проведена оценка размеров упорядоченных областей кристаллитов как вдоль  $L_{\parallel}$ , так и поперек  $L_{\perp}$  оси макромолекул по формуле Дебая – Шерера. В случае поперечных размеров, поскольку наблюдался лишь один порядок рефлекса, есть смысл говорить лишь о неких эффективных размерах, которые

отражают не только геометрические размеры областей, но и степень их упорядоченности. По меридиональным рефлексам получена оценка иска-  
жений кристаллической решетки вдоль цепи (таблица). Видно, что про-  
дольные размеры практически не зависят от степени вытяжки и темпера-  
туры прогревания выше  $200^\circ$ , т. е. после окончания циклодегидратации. В ПАК-форме на дифрактограммах присутствует лишь один меридиональ-  
ный рефлекс, после прогревания до  $200^\circ$  наблюдается шесть порядков

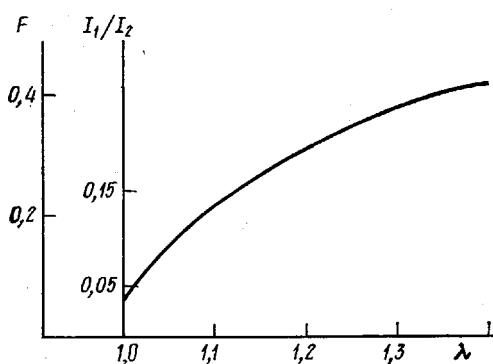


Рис. 4

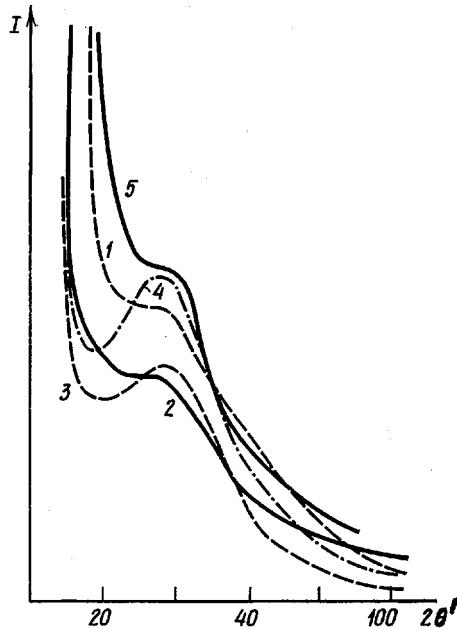


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость отношения интегральной интенсивности рефлекса, соответствую-  
щего периоду идентичности, к интегральной интенсивности межмолекулярного  
рефлекса  $I_1/I_2$  и фактора ориентации  $F$  в ПАК от степени вытяжки

Рис. 5. Малоугловые рентгеновские дифрактограммы, снятые в направлении вдоль  
оси вытяжки при  $\lambda=1,05$  (1); 1,1 (2); 1,2 (3); 1,35 (4) и 1,0 (5). Образцы прогреты  
до  $400^\circ$

этого рефлекса (рис. 2, б), отвечающего периоду идентичности, интенсив-  
ность первого рефлекса возрастает на порядок, что объясняется, по-види-  
мому, несколькими факторами: наличием в ПАК-форме статистических  
нарушений первого рода, обусловленных существованием различных кон-  
формаций в форполимере, увеличением поперечных размеров упорядочен-  
ных областей и улучшением их взаимной ориентации. Характерно, что  
наибольшее значение  $L_{\perp}=80 \text{ \AA}$  имеют неориентированные образцы, про-  
гретые до  $400-500^\circ$ . При  $\lambda=1,05$  поперечные эффективные размеры умень-  
шаются до  $30 \text{ \AA}$  и возрастают по мере увеличения  $\lambda$ , достигая при  $\lambda=1,4$   
примерно такой же величины, что и у неориентированных образцов, т. е.  
при деформации происходит некое разупорядочение в исходных доменах,  
затрудняющее кристаллизацию образцов. При увеличении степени вытяжки  
поперечная укладка макромолекул улучшается.

Ранее [7] в неориентированных полиимидных пленках было обнару-  
жено малоугловое дискретное рентгеновское рассеяние, но природа воз-  
никновения кольцевого рефлекса не была установлена. В работе [7] ма-  
лоугловой рефлекс в неориентированных пленках ПМФ, прогретых до  
 $400^\circ$ , наблюдался при  $2\theta=39'$ . Для неориентированных образцов нами  
получены аналогичные дифрактограммы. Однако в отличие от исследова-

ний, проведенных в [7], мы изучали ориентированные образцы; дифрактограммы снимали как вдоль, так и поперек оси вытяжки (меридиональные и экваториальные соответственно). Дискретный рефлекс в области  $2\theta=40'$  имеется на меридиональных дифрактограммах (рис. 5) и отсутствует на экваторе. Хорошо видно, что положение рефлекса и соответствующий ему большой период, равный  $140 \text{ \AA}$ , не зависит от степени вытяжки. При вытяжке кольцевой рефлекс стягивается в дуги на меридиане, следовательно, дискретное малоугловое рентгеновское рассеяние возникает

Продольные и поперечные размеры упорядоченных областей

Температура прогревания, °С	$L_{\parallel}, \text{\AA}$	$L_{\perp}, \text{\AA}$	$\delta^*, \%$	$L_{\parallel}, \text{\AA}$	$L_{\perp}, \text{\AA}$	$\delta, \%$	$L_{\parallel}, \text{\AA}$	$L_{\perp}, \text{\AA}$	$\delta, \%$	$L_{\parallel}, \text{\AA}$	$L_{\perp}, \text{\AA}$	$\delta, \%$
	$\lambda=1$			$\lambda=1,05$			$\lambda=1,2$			$\lambda=1,4$		
20 *	50	—	—	65	—	—	98	—	—	98	—	—
200	96	25	0,1	100	20	0,1	127	25	0,05	127	25	0,05
300	104	50	0,05	104	25	0,06	127	35	0,04	127	50	0,01
400	104	80	0,05	104	30	0,05	127	40	0,02	127	65	0,01

\* ПАК.

Примечание.  $\delta$  — величина нарушений второго рода кристаллической решетки вдоль оси макроцепей.

вследствие регулярного чередования областей с различной электронной плотностью вдоль оси макромолекул. При этом большой период превышает продольный размер кристаллита не более чем на  $20 \text{ \AA}$ , что соответствует приблизительно мономерному звену. Это принципиально отличается от малоуглового рассеяния в гибкоцепных полимерах. В работе [8] указывается на присутствие в текстуррентгенограммах кристаллических полимида двухмерной дифракции одновременно с четкими кристаллическими рефлексами тех же индексов, что можно объяснить наличием участков макромолекул с различной изгибной дефектностью. Чередованием таких участков, вероятно, и обусловлено дискретное малоугловое рентгеновское рассеяние. В работе [9] оно обнаружено в неориентированных пленках полиаримида ПМ, что, по мнению авторов, обусловлено гетерогенностью строения пленок в поперечном направлении к осям макроцепей (размер чередующихся областей порядка  $20 \text{ \AA}$ ). Нельзя полностью согласиться с такой интерпретацией, так как эксперименты на ориентированных образцах не были проведены.

Из представленных данных следует, что при прогревании в свободном состоянии вытянутых пленок ПМФ происходит структурная перестройка, приводящая к ориентации участков макромолекул, причем наибольшее увеличение степени ориентации, носящее спонтанный характер, происходит при имидизации. Фактически в этой области наблюдается самоориентация. Но в отличие от сильных подобных эффектов в полиэфиридах [10] и диацетате целлюлозы они не являются конформационным переходом, а, видимо, в основе своей осуществляются кооперативным поворотом доменов. Следует отметить, что этот процесс происходит при растяжении образца всего лишь на 5 %. Представляется трудным объяснить возникновение столь высокой ориентации при таких малых деформациях, исходя из модели строения гибкоцепных полимеров. Мы считаем, что совокупность полученных данных можно объяснить наличием в ПАК-пленках доменов с параллельно уложенными участками макроцепей. Приложенное к образцам напряжение приводит к повороту этих доменов как целого, так и преимущественной ориентации их осей, тем большей, чем больше

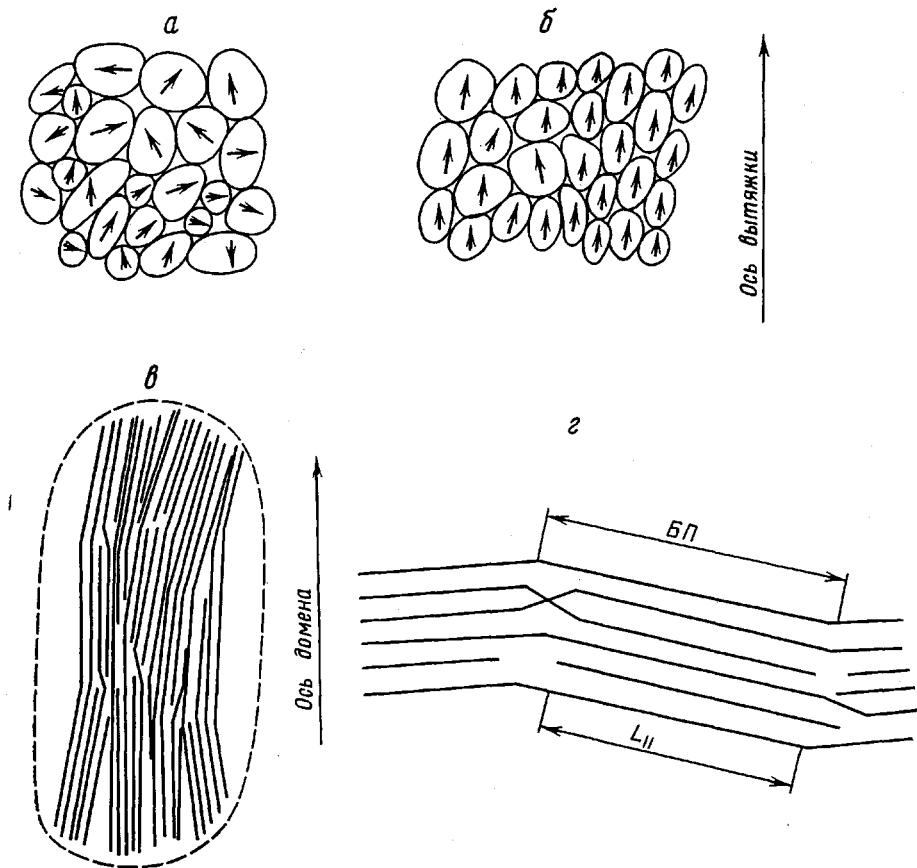


Рис. 6. Модель надмолекулярного строения полиимида ПМФ: а – неориентированный образец, б – ориентированный, в – строение домена, г – большой период (БП) малогоуглового рассеяния и размеры кристаллита

деформация. Дальнейшее прогревание улучшает ориентацию и взаимную укладку макромолекул, наибольшие изменения, имеющие спонтанный характер, происходят в области имидизации. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния в совокупности с полученными из широких углов параметрами упорядоченных областей позволяют детализировать строение самих доменов. Как было показано, продольные размеры кристаллических областей практически не зависят от степени вытяжки и мало отличаются от большого периода. Исходя из вышеизложенного, можно предположить модель надмолекулярного строения пленок ПМФ (рис. 6). В исходном формополимере имеются области (домены) с мезоморфным строением и хорошей ориентацией макромолекул вдоль оси домена. При деформации происходит взаимная ориентация областей. При прогревании в области имидизации происходит спонтанное увеличение ориентации доменов, связанное с увеличением жесткости макромолекул при циклодегидратации. При дальнейшем прогревании происходит кристаллизация и связанное с ней улучшение ориентации. В прогретых образцах домены состоят из кристаллов пакетного типа, содержащих значительные радиальные и изгибные нарушения, благодаря чередованию участков с различной изгибной дефектностью, возникает дискретное малоугловое рассеяние. Кристаллы при прогревании образуются из мезоморфных заготовок, в которых при сохранении параллельности цепей отсутствует азимутальный порядок в попечечной укладке.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврентьев В. К., Троицкая А. В., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1007.
2. Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 310.
3. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П., Струнников А. Ю., Жукова Т. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1010.
4. Адрова Н. А., Артюхова А. И., Баклагина Ю. Г., Борисова Т. И., Котон М. М., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1658.
5. Ванштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М: Изд-во АН СССР, 1963, с. 253, 275.
6. Мартынов М. А., Вылеежанина Н. А. Рентгенография полимеров. М.: Химия, 1972, с. 48.
7. Ефанова Н. В., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 611.
8. Лаврентьев В. К., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2465.
9. Satoru Isoda, Shimeda H., Kohi H., Kambe H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 9, p. 1293.
10. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В., Котон М. М., Адрова Н. А., Баклагина Ю. Г., Ефанова Н. В., Надежин Ю. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1382.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25.V.1982

УДК 541.64:542.943:546.56

## ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИ-Н-ВИНИЛКАРБАЗОЛА ТЕТРАФТОРБОРАТОМ МЕДИ

*Колинов О. В., Колесникова В. В., Милинчук В. К.*

Ранее [1] было исследовано фотохимическое окисление поли-*N*-винилкарбазола (ПВК) в присутствии электроноакцепторных добавок и установлено, что окисление полимера протекает по цепному механизму с участием комплексов с переносом заряда. На основе этой реакции был разработан фотографический процесс с химическим проявлением [2].

Для выяснения механизма окислительной реакции в данной работе методами электронной спектрофотометрии и ЭПР исследовали природу продуктов темнового окисления ПВК и кинетику их превращений. В качестве окислителя использовали тетрафторборат меди, так как он удобен для проведения спектральных исследований окислительно-восстановительной реакции в ПВК. Одиночная полоса поглощения этого окислителя при  $13\,000\text{ см}^{-1}$  имеет низкую интенсивность ( $\epsilon_{13\,000}=40\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) и поэтому не мешает наблюдать за кинетическими превращениями продуктов реакции в широком диапазоне спектра.

Исследовали ПВК марки «Лювикан М-170». В качестве окислителя ПВК использовали соль меди  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Окисление проводили при комнатной температуре в стандартной оптической кювете толщиной 1 см. Для этого в кювету заливали 2,0 см<sup>3</sup> раствора ПВК в метиленхлориде с концентрацией  $c=10^{-5}-2\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , добавляли 0,01 см<sup>3</sup> раствора  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ацетонитриле ( $c=2\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ). Затем раствор перемешивали и проводили измерение спектров поглощения. Метиленхлорид промывали концентрированной серной кислотой, сушили и подвергали перегонке. Ацетонитрил марки х.ч. сушили над молекулярными ситами. Электронные спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометре SP-700 в диапазоне 27 000–4000 см<sup>-1</sup>. Используемая скорость развертки позволяла записать весь