

УДК 541.64:539.199

## УПРУГОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ЖЕСТКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИИМИДА ПМ

Гинзбург Б. М., Магдалёв Е. Т.

На основании рентгенографических данных и простых геометрических соображений проведен анализ возможных конформаций цепей в упорядоченной фазе полииимида ПМ. Показано, что наряду с известной конформацией *транс*-зигзага возможна более свернутая. Для оценки геометрических параметров и коэффициента податливости цепи использованы соотношения Миязава. В аналитическом виде получены соотношения между коэффициентом податливости цепи в целом и геометрическими параметрами и упругими свойствами отдельных элементов цепи. Сделана оценка вклада различных элементов в податливости цепи. Рассчитанные для различных конформаций коэффициенты податливости сопоставляются с экспериментальными, полученными на ориентированных образцах ПМ различного происхождения.

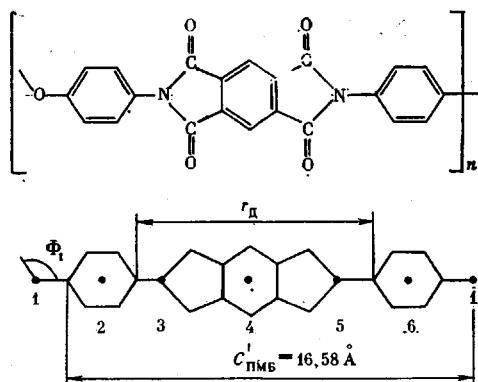
Полиимид с условным обозначением ПМ, получаемый поликонденсацией диангидрида пиромеллитовой кислоты и диаминодифенилоксида, — один из наиболее исследованных ПИ, что в значительной мере обусловлено его промышленным применением. При исследовании высокоориентированных образцов ПМ было показано [1], что значения  $c'$  проекции ставного повторяющегося звена на ось текстуры и модуля упругости  $E_k$  кристаллической решетки вдоль оси текстуры варьируют в зависимости от порядка рентгеновского рефлекса  $00l$ , на котором ведутся измерения. Это объяснялось существованием в одном образце кристаллических или мезоморфных модификаций, отличающихся конформацией цепей. Указывалось, что различия в конформациях могут приводить лишь к незначительным различиям  $c'$  (или даже неизменности  $c'$ ), так что рефлексы от различных модификаций могут сливаться друг с другом; однако небольшие различия в  $c'$  способны вызвать существенные изменения  $E_k$ .

В настоящем исследовании ставились следующие задачи. Во-первых, на основании имеющихся данных о геометрических параметрах цепей ПМ и их элементов провести анализ возможных конформаций цепей в кристаллической решетке. Во-вторых, используя соотношения Миязава, получить в аналитическом виде соотношения между коэффициентом податливости  $\gamma$  цепи ПМ и геометрическими параметрами элементов цепи и их упругими свойствами. И в-третьих, для образцов ПМ различного происхождения экспериментально определить значения  $c'$ ,  $\gamma$  и  $E_k$ , рассчитать значения  $\gamma$  и  $E_k$  для различных возможных конформаций и сравнить их с полученными из эксперимента.

Ниже представлена структурная формула повторяющегося звена и схема звена с разбиением на виртуальные связи. Точками отмечены места стыка виртуальных связей, на которые условно разбивается звено.

В звено ПМ входит как фрагмент звено ПИ с условным обозначением ПМБ, длина которого  $(16,58 \pm 0,01) \cdot 10^{-10}$  м [2, 3]. Строго говоря, фрагмент в ПМ отличается от звена ПМБ тем, что в ПМ имеется связь СО длиной  $r_{\text{CO}} = 1,36 \cdot 10^{-10}$  м [4], а в звене ПМБ — связь между атомами С в соседних бензольных ядрах  $r_{\text{BB}} = 1,48 \cdot 10^{-10}$  м. Длину стержневидного участка ПМ оценим как  $r_{\text{II}} = c_{\text{ПМБ}} - r_{\text{BB}} + 2r_{\text{CO}} = (17,81 \pm 0,04) \cdot 10^{-10}$  м.

Забегая несколько вперед, отметим, что величина  $c'$ , определенная по различным рефлексам различных образцов ПМ, колеблется в интервале  $(16,0 - 16,3) \cdot 10^{-10}$  м, но на рентгенограммах ПМ наблюдали «двугорбость»



профилей рефлексов при повышенных температурах [1]. При задании двух профилей рефлексов (от предположительно существующих модификаций) в виде гауссовых кривых с помощью ЭВМ было проведено разделение<sup>1</sup> «двугорбых» рефлексов, из результатов которого следовало, что периоды  $c'$  для разделяемых модификаций различаются на  $0,3 \cdot 10^{-10}$  м. Такую же величину дает еще более простая оценка. Элементарный анализ показывает, что если функция представляет собой сумму двух одинаковых гауссиан, то на суммарной кривой появляется провал в том случае, если слагаемые компоненты смещены друг относительно друга не менее чем на половину полуширины. Если исходить из этого положения, то получим, что периоды  $c'$  существующих модификаций не отличаются друг от друга более чем на  $0,3 \cdot 10^{-10}$  м.

Таким образом, для последующего анализа предполагаем, что в ПМ возможны модификации с двумя конформациями цепей, для которых  $c' = -16,3 \cdot 10^{-10}$  (вытянутая) и  $16,0 \cdot 10^{-10}$  м (свернутая).

Недеформированную цепь ПМ можно считать спиралью, состоящей из одного сорта атомов (в данном случае атомов О, соединенных стержневидными участками). Соотношения Миязава при этом таковы [5]

$$c' \sin(\beta/2) = r_{11} \sin(\Phi_1/2) \sin(\tau/2), \quad \cos(\beta/2) = \cos(\Phi_1/2) \cos(\tau/2), \quad (1)$$

где  $\beta$  и  $\tau$  соответственно угол поворота вокруг оси спирали и угол внутреннего вращения при переходе от одного составного повторяющегося звена к другому. Наиболее вытянутая конформация цепи ПМ очевидна — это транс-зигзаг [6]; для него  $\beta = 180^\circ$  и  $\tau = 180^\circ$ . Считая при этом  $c' = -16,3 \cdot 10^{-10}$  м, получим значение валентного угла при атоме О, равное  $132^\circ$ . Для свернутой конформации, принимая во внимание этот угол, из уравнений (1) получим  $\tau \approx 131^\circ$  и  $\beta \approx 136^\circ$ . Примечательно, что угол  $\tau$  в этом случае хорошо согласуется с суммой двугранных углов между бензольными и бензимидильными циклами и углов внутреннего вращения вокруг связи фенил-кислород, определенных для других ПИ в работе [7]: первые из этих углов равны  $\sim 26^\circ$ , вторые —  $\sim 218^\circ$ ; таким образом,  $\tau = -2 \cdot 26^\circ + 2 \cdot 218^\circ = 128^\circ + 2\pi$ . Указанная корреляция подтверждает справедливость сделанных предположений относительно двух конформаций цепей ПМ в упорядоченных областях и соответствующих значений  $c'$ . Предположение о существовании кристаллитов ПМ со свернутой конформацией цепей было высказано также в работе [8].

При деформации растяжения кристаллитов вдоль направления цепей естественно предположить, что стержневидные участки могут изгибаться, тем самым внося определенный вклад в податливость цепей в кристалликах и образца в целом. Деформированную цепь уже нельзя считать спиралью, состоящей из атомов одного сорта. Разобъем цепь на ряд участков (виртуальных связей) и будем считать, что при растяжении между виртуальными связями может возникать излом. По числу точек стыка виртуальных связей молекулярную спираль следует считать состоящей из шести различных «атомов».

<sup>1</sup> Авторы признательны К. К. Калниньшу и Н. Г. Антонову за проведение разделения.

В общем случае коэффициент податливости звена цепи равен

$$\gamma = \sum_i (\partial c' / \partial R_i)^2 / K_i, \quad (2)$$

где  $R_i$  — обобщенное обозначение элементов цепи:  $r_{ij}$  — длины виртуальных связей,  $\Phi_i$  — углы между виртуальными связями,  $\tau_{ij}$  — углы внутреннего вращения между ними;  $K_i$  — обобщенное обозначение соответствующих констант деформации  $k_{ij}$ ,  $H_i$  и  $F_{ij}$ . Значения  $(\partial c' / \partial R_i)$  вычисляются по формуле

$$\frac{\partial c'}{\partial R_i} = \frac{1}{\sin(\beta/2)} \cdot \frac{\partial [c' \sin(\beta/2)]}{\partial R_i} + \frac{c' \cos(\beta/2)}{\sin^2(\beta/2)} \cdot \frac{\partial [\cos(\beta/2)]}{\partial R_i}, \quad (3)$$

где выражения для  $c' \sin(\beta/2)$  и  $\cos(\beta/2)$  для спирали из шести сортов атомов по-прежнему берутся из работы [5]. Считая, что все углы  $\Phi_i = -180^\circ$ , кроме угла при атоме О, вычисляя  $(\partial c' / \partial R_i)$  и подставляя полученные выражения в уравнение (2), для податливости звена ПМ получим

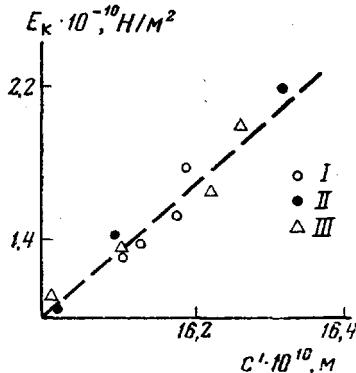
$$\begin{aligned} \gamma_{\text{ПМ}} = & (c'/r_{11})^2/k_{11} + (c'/2)^2 \operatorname{ctg}^2(\Phi_1/2) \{ [1 + \operatorname{ctg}^2(\beta/2)]^2 H_1 + \\ & + 2[(r_{23} + r_{34} + r_{45} + r_{56})/r_{11} + \operatorname{ctg}^2(\beta/2)]^2/H_2 + 2[(r_{34} + r_{45})/r_{11} + \operatorname{ctg}^2(\beta/2)]^2/H_3 + \\ & + \operatorname{ctg}^4(\beta/2)/H_4 \} + [(r_{11}^2 - c'^2)/r_{11}]^2 \operatorname{ctg}^2(\beta/2)/4F \end{aligned} \quad (4)$$

Это общее выражение упрощается для *транс*-конформации, где  $\operatorname{ctg}(\beta/2) = 0$ . Запишем используемые численные значения геометрических параметров цепей [2]:  $r_{11} = 17,81 \pm 10^{-10}$  м;  $r_{26} = 12,28 \cdot 10^{-10}$  м;  $\Phi_1 = 132^\circ$ ;  $r_{35} = r_d - 2r_{\text{СН}} = 6,68 \cdot 10^{-10}$  м (где  $r_d = 9,48 \cdot 10^{-10}$  м) и констант деформации [2, 8]:  $1/k_{11} = \gamma_{\text{ПМБ}} - \gamma_{\text{БВ}} + 2\gamma_{\text{СО}} \approx 3,3 \cdot 10^{-2}$  м/Н (здесь  $\gamma_{\text{ПМБ}}$  податливость звена полиимида ПМБ,  $\gamma_{\text{БВ}}$  — связи СС между бензольными ядрами,  $\gamma_{\text{СО}}$  — связи CO);  $1/H_1 = \gamma_{\text{СОС}} \approx 1,4 \cdot 10^{18}$  рад/Н·м;  $1/H_2 \approx 0,5 \cdot 10^{18}$  рад/Н·м;  $1/H_3 \approx \gamma_{\text{СNC}} \approx 10^{18}$  рад/Н·м;  $1/H_4$  — менее  $10^{18}$  рад/Н·м;  $1/F \leq 5 \cdot 10^{18}$  рад/Н·м. Подставляя указанные значения в уравнение (4), получим для *транс*-конформации  $\gamma_1 \approx 31 \cdot 10^{-2}$  м/Н; для свернутой конформации —  $\gamma_{11} \approx (43-46) \cdot 10^{-2}$  м/Н. Поскольку  $E_k = c'/\gamma S_k$  (где  $S_k = 25 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup> — площадь сечения кристаллической решетки поперек направления цепи и приходящаяся на одну цепь) получим  $E_{k1} = 2,1 \cdot 10^{-10}$  Н/м<sup>2</sup> и  $E_{k11} = (1,4-1,5) \cdot 10^{19}$  Н/м<sup>2</sup>. Из уравнения (4) можно рассчитать, что в случае *транс*-конформации вклад удлинения стержневидного участка в податливость звена (или, что то же самое, в энергию деформации звена) составляет  $\sim 9\%$ , угла  $\Phi_1 \sim 60\%$ , углов  $\Phi_2$  и  $\Phi_6 \sim 19\%$ , углов  $\Phi_3$  и  $\Phi_5 \sim 12\%$ ; угол  $\Phi_4$  не деформируется. В случае свернутой конформации имеем соответственно  $\sim 6$ ,  $\sim 53$ ,  $\sim 19$  и  $\sim 16\%$ ; вклад угла  $\Phi_4 < 1\%$ , угла  $\tau < 5\%$ . Таким образом, в обоих случаях более 50% податливости звена обусловлено деформацией валентного угла при атоме О, однако и вклад изгибной деформации стержневидных участков существен — 30–35%.

Объектами исследования служили высокоориентированные образцы: лабораторное полифиламентное волокно (I), полупромышленное полифиламентное волокно (II), промышленная пленка (III). Значения  $c'$  и  $E_k$  определяли на дифрактометре ДРОН-1,5 по методике, описанной ранее [3]; при этом использовали четыре наблюденных меридиональных рефлекса — 002, 004, 006 и 008 [6]. Значения  $c'$  и  $E_k$ , рассчитанные по деформации  $c'$  при одноосном растяжении образцов вдоль  $c$ -оси, меняются при переходе от рефлекса к рефлексу и от образца к образцу, но при этом соблюдается корреляция: чем больше значение  $c'$  (т. е. чем выше вклад вытянутых конформаций в рефлекс или чем выше доля этих конформаций в образце), тем больше  $E_k$  (рисунок).

В таблице приведены данные об интенсивности рефлексов в разных образцах и об обратимых изменениях интенсивности при растяжении образцов. Отметим два факта: соотношения интенсивностей различных рефлексов отличаются от образца к образцу; при нагружении образцов различным образом меняется интенсивность аналогичных рефлексов в разных образцах. Оба факта можно объяснить различным соотношением конформационно отличных модификаций, существующих в образцах. Таким образом, продемонстрировано, что измерения  $E_k$  по разным рефлексам могут быть эффективным способом обнаружения конформационного

Корреляция между значениями модуля упругости  $E_k$  и длины  $c$  проекции составного повторяющегося звена на ось текстуры. Погрешность в определении  $c' = 0,1 - 0,3$ ;  $E_k = 5-10\%$ . Номера точек соответствуют номерам образцов



полиморфизма, особенно в тех случаях, когда близки положения рефлексов от конформационно отличных модификаций.

При нагружении образцов ПМ первый меридиональный рефлекс (индцируемый как 002 для орторомбической ячейки [6]), как правило, уменьшается по интенсивности или лишь незначительно усиливается (таблица). В то же время по первому рефлексу получаются наименьшие значения  $c'$  и  $E_k$  [1]. Очевидно, модификации с менее вытянутыми конформациями цепей вносят наибольший вклад именно в первый рефлекс. Интенсивность дальних рефлексов при нагружении обычно увеличивается. Указанные изменения интенсивности могут быть обусловлены переходом

Соотношения интегральной интенсивности различных меридиональных рефлексов в образцах ПМ

Индексы рефлекса	Отношение интенсивности рефлекса 002 к интенсивности рефлекса 001 для образца			Отношение интенсивности рефлекса при одноосном нагружении* к интенсивности того же рефлекса от ненагруженного образца		
	I	II	III	I	II	III
002	1	1	1	1,1	0,7	0,9
004	6	9	5	1,3	1,0	0,9
006	17	35	13	1,5	1,0	1,5
008	11	24	9	1,6	1,1	1,2

\* Нагрузка составляет  $2,5 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$  для образца I и  $4 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$  для образцов II и III.

свернутых конформаций в более вытянутые. При этом может происходить не только смещение составных рефлексов, но и перекачка интенсивности из большеугловой части в малоугловую, т. е. изменение асимметрии рефлекса, что часто действительно происходит. Для другого ПИ (ПМ-4) наблюдали даже разделение рефлексов при нагружении образцов [1]. Такое перераспределение интенсивности может приводить к кажущемуся повышенному смещению составного рефлекса и к занижению соответствующего значения  $E_k$ . Поэтому, в отличие от величин  $c'$ , значения  $E_k$ , определенные по составным рефлексам, не обязательно должны лежать между значениями  $E_k$  для чистых модификаций; они могут быть меньше наименьшего из указанных значений. Этим можно объяснить, что экспериментально наблюдаются значения  $E_k$ , меньшие рассчитанных для свернутой конформации; наибольшие из экспериментальных значений  $E_k$  удовлетворительно согласуются с рассчитанными для вытянутой конформации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург Б. М., Магдалёв Е. Т., Волосатов В. Н., Туйчиев Ш. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 520.
- Гинзбург Б. М., Магдалёв Е. Т., Волосатов В. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 701.
- Гинзбург Б. М., Магдалёв Е. Т., Волосатов В. Н., Прокопчук Н. Р., Френкель С. Я. Механика полимеров, 1976, № 5, с. 771.

4. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971, с. 400.
5. Miyazawa T. J. Polymer Sci., 1961, v. 55, № 161, p. 215.
6. Казарян Л. Г., Цвянкин Д. Я., Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А. 1972, т. 14, № 5, с. 1199.
7. Гинзбург Б. М., Магдалёв Е. Т. Высокомолек. соед. А. 1987, т. 29, № 2, с. 332.
8. Гинзбург Б. М., Магдалёв Е. Т., Волосатов В. Н., Федорова Р. Г., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А. 1980, т. 22, № 10, с. 2200.
9. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976, с. 400.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
8.VII.1985

## ELASTICITY OF THE CRYSTALLINE LATTICE AND RIGIDITY OF POLYIMIDE MACROMOLECULES

Ginzburg B. M., Magdalev Ye. T.

### S u m m a r y

The possible conformations of chains in the ordered phase of polyimide PM have been analysed basing on the X-ray data and simple geometric considerations. The possibility of the more coiled conformation besides the known *trans*-zigzag was shown. For evaluation of geometric parameters and the compliance coefficient the Miyazawa expressions were used. The analytic relations between the compliance coefficient and geometric parameters and elastic properties of some chain fragments were derived. The contribution of various elements into the chain compliance was evaluated. The compliance coefficients calculated for various conformations were compared with experimental ones obtained for oriented polyimide samples of various prehistory.