

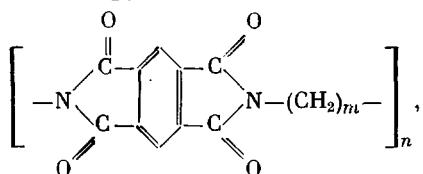
УДК 541.64:539.199

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИАЛКАНИМИДОВ

Казарян Л. Г., Азриэль А. Е., Васильев В. А.,  
Анненкова Н. Г., Пинаева Н. К., Чернова А. Г.

Изучены структура и теплофизические свойства полиалканимидов, полученных на основе пиromеллитового диангидрида и алифатических диаминов с различным числом метиленовых групп в цепи. Показано, что четность числа метиленовых групп существенно влияет на конформацию полимерной цепи и кристаллическую структуру, что отражается на температуре плавления полимеров.

Полиалканимидами (ПАИ) называют полиимиды, синтезированные на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и алифатических диаминов [1]. Уступая ароматическим полиимидам по термостойкости, они имеют высокие диэлектрические и антифрикционные свойства [2, 3] и могут быть переработаны методом литья под давлением. ПАИ представляют также научный интерес, поскольку их макромолекулы сочетают жесткие гетероциклические фрагменты и гибкие метиленовые цепочки, что может обеспечить возникновение структур различной степени упорядоченности. В работах [4, 5] показано влияние жесткости ароматической группировки и длины алифатического звена на структуру и свойства ПАИ на основе 3,3',4,4'-дифениленоксидтетракарбоновой кислоты и диаминов с четным числом метиленовых групп в цепи. В настоящей работе изучены структура и теплофизические свойства ПАИ, полученных на основе пиromеллитового диангидрида и алифатических диаминов с различным числом групп  $\text{CH}_2$



где  $m=6, 8, 9, 10, 11, 12, 13$ . В последующем изложении полимеры будут обозначаться ПАИ- $m$ , где  $m$  – число групп  $\text{CH}_2$  в цепи.

Полимеры получали двухстадийной поликонденсацией в N-метилпирролидоне. Структуру изучали с использованием различных методов рентгенографии на аппаратах ДРОН-3 и УРС-60 с камерой РКВ-86 (излучение  $\text{Cu K}\alpha$ ). Исследование структуры исходных порошкообразных полимеров проводили на таблетированных образцах. Ориентированные образцы получали путем растяжения прутков на 200–300% при повышенных температурах с последующим отжигом в течение 1 ч. Температуру растяжения и отжига приходилось подбирать для каждого полимера так, чтобы получить максимальную ориентацию и кристалличность.

Для оценки температурных переходов использовали ДТА; кривые ДТА получали с помощью термоанализатора STA-781 (фирма «Stanton Redfort», Англия). Опыты проводили в токе аргона (скорость потока 30 мл/мин) при скорости нагревания 5 град/мин. В качестве эталонного вещества использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Образцы нагревали до температуры, соответствующей окончанию эндотермического пика на кривой ДТА, охлаждали до комнатной температуры и снова нагревали по тому же режиму. За  $T_{\text{пл}}$  и температуру фазового перехода  $T_{\Phi}$  принимали температуру, соответствующую максимуму эндотермического пика.

Дифрактограммы исходных порошков имеют характерную особенность – наличие сильного рефлекса под углом  $2\theta \sim 4-7^\circ$ , который характеризует внутримолекулярную периодичность. В остальной части вид

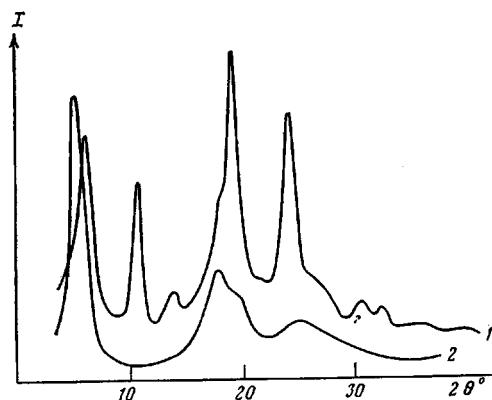


Рис. 1

Рис. 1. Дифрактограммы ПАИ-8 (1) и ПАИ-9 (2)

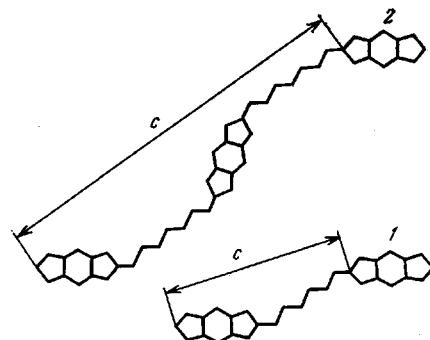


Рис. 2

Рис. 2. Схематическое изображение изолированной молекулы с четным (1) и нечетным (2) числом групп  $\text{CH}_2$ 

дифрактограмм сильно зависит от четности числа групп  $\text{CH}_2$  в молекуле. ПАИ с четным  $m$  имеют высококристаллическую структуру с четкими рефлексами на дифрактограммах. На дифрактограммах ПАИ с нечетным  $m$  имеются лишь два аморфных гало, структура характеризуется дальним порядком вдоль оси полимерной цепи и ближним порядком в упаковке полимерных цепей в плоскости, перпендикулярной оси цепи. На рис. 1 приведены для примера дифрактограммы порошков ПАИ-8 и ПАИ-9. Положение рефлекса, связанного с наличием дальнего порядка вдоль оси цепи, меняется при изменении числа метиленовых групп, а в остальной своей части дифрактограммы похожи. Можно предположить (это будет подтверждено в дальнейшем), что в ряду ПАИ наблюдается структурный изоморфизм. Все четные ПАИ имеют одинаковую кристаллическую структуру со степенью кристалличности 40–60%, все нечетные имеют плохо упорядоченную структуру.

Из положения рефлекса, отвечающего за внутрицепенную упорядоченность, можно определить значение периода  $c$  вдоль оси цепи в исходных порошкообразных образцах. В таблице представлены экспериментальные и расчетные значения  $c$ . Величину  $c$  определяли исходя из плоской конформации пиromеллитимидного фрагмента, приведенной в работе [6], и максимально вытянутой плоской конформации алифатического участка

#### Структурные характеристики ПАИ

Полимер	Сингония, параметры элементарной ячейки, углы, число мономерных звеньев в ячейке $n$	Плотность кристалла $\rho_k$ , $\text{г}/\text{см}^3$		Период идентичности вдоль цепи $c$ , $\text{\AA}$		$T_{\Phi}$	$T_{\text{пл}}$
		эксперимент	расчет				
ПАИ-6	—	—	—	—	—	—	430
ПАИ-8	Моно: $a=20,8$ ; $b=4,76$ ; $c=16,9 \text{ \AA}$ $\gamma=95,5^\circ$ ; $n=4$	1,335	14,3	12,44	14,9	—	362
ПАИ-9	—	—	—	16,0	20,0	—	303
ПАИ-10	Моно: $a=19,8$ ; $b=4,61$ ; $c=19,2 \text{ \AA}$ $\gamma=96^\circ$ ; $n=4$	1,35	15,2	15,2	19,8	308	318
ПАИ-11	—	—	—	16,0	22,2	—	292
ПАИ-12	Моно: $a=5,58$ ; $b=4,89$ ; $c=18,9 \text{ \AA}$ $\beta=108,4^\circ$ ; $n=1$	1,302	—	18,4	22,2	279	298
	Моно: $a=18,95$ ; $b=4,54$ ; $c=21,5 \text{ \AA}$ $\gamma=101,35^\circ$ ; $n=4$	1,398	—	—	—	—	—
ПАИ-13	—	—	—	19,6	24,0	—	263

цепи в диаминном фрагменте. Конформационный анализ показал, что в зависимости от четности числа метиленовых групп конформация цепи резко меняется. При нечетном  $m$  для получения трансляционной идентичности вдоль оси цепи необходимо ввести винтовую ось второго порядка (рис. 2). Следовательно, конформация цепи в ПАИ с нечетным  $m$  зигзагообразна, период идентичности составляет два мономерных звена, а конформация цепи в ПАИ с четным  $m$  плоско вытянутая. Расчетные значения  $c$  для всех ПАИ не зависят от угла вращения вокруг связей C—N. В таблице для нечетного ряда приведено значение половины расчетного периода, т. е. значение, приходящееся на одно мономерное звено.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений  $c$  показывает, что первые значительно меньше вторых. Разница составляет 3–4 Å, в то время как длина связи C—C 1,54 Å, а расстояние вдоль оси цепи между двумя ближайшими валентно несвязанными атомами углерода 2,54 Å. Наблюдаемое уменьшение периода в исходных образцах, полученных непосредственно из реакционной среды, свидетельствует о том, что метиленовый участок цепи не находится в плоско вытянутой конформации, а происходит скручивание групп CH<sub>2</sub> в диаминном фрагменте, и конформация всей цепи становится свернутой. Свернутая конформация цепи ответственна за целый ряд структурных превращений, особенно четко проявляемых на ПАИ-12 [7]. Ориентация при комнатной температуре приводит к установлению сильно разупорядоченной структуры с периодом  $c=20,8$  Å. В результате кристаллизации при температурах до 270° устанавливается кристаллическая структура моноклинной модификации (моноклинность в плоскости  $a, c$ ) со значением  $c=18,9$  Å и  $\rho_k=1,302$  г/см<sup>3</sup>. Отжиг ориентированного кристаллического полимера при 280–290° приводит к фазовому переходу в новую моноклинную структуру с моноклинностью в плоскости  $a, \gamma$ , с периодом  $c=21,5$  Å и  $\rho_k=1,398$  г/см<sup>3</sup>, т. е. в структуру с большей плотностью упаковки и с большей распрямленностью полимерной цепи.

Таким образом, при кристаллизации из раствора реализуется наиболее свернутая конформация. Ориентация при низких температурах сопровождается переходом алифатического участка цепи из более свернутой конформации в более вытянутую. Отжиг вызывает усадку полимерной цепи, увеличение свернутости алифатического фрагмента, а последующая кристаллизация при температурах, близких к температуре плавления, сопровождается резким увеличением плотности упаковки, что, по-видимому, приводит снова к установлению плоско вытянутой конформации в диаминном фрагменте. Следует подчеркнуть, что описанные структурные изменения при ориентации и кристаллизации ПАИ-12 наблюдаются для всех ПАИ с четным  $m$ .

Отжиг исходных порошкообразных образцов, проведенный при температурах на 10–15° ниже  $T_{\text{пл}}$  показал, что во всех четных ПАИ, кроме ПАИ-6, при отжиге скачкообразно изменяется период вдоль оси цепи, т. е. происходит конформационный переход из более свернутой в более вытянутую конформацию. При отжиге нечетных ПАИ никаких существенных изменений в дифрактограммах не наблюдается, период  $c$  не изменяется.

Изучение структуры ориентированных отожженных образцов показало, что ПАИ с нечетным  $m$  при ориентации дают рентгенограмму типа аморфной текстуры. Для ряда ПАИ с четным  $m$  удалось получить достаточно четкие текстуррентгенограммы, пригодные для расчета параметров элементарной ячейки (кроме ПАИ-6, исходные заготовки которого оказались слишком хрупкими). Рентгенограммы ориентированных ПАИ-8 и ПАИ-10 содержат одновременно рефлексы двух модификаций, поэтому для них не удалось расшифровать ячейку низкотемпературной модификации. После отжига ориентированных образцов при высоких температурах во всех четных ПАИ устанавливается высококристаллическая структура моноклинной модификации с  $\gamma>90^\circ$  и с близкими значениями параметров экваториальной ячейки, т. е. тенденция к структурному изоморфизму, наблюдавшаяся в неориентированных полимерах, имеется и в структуре

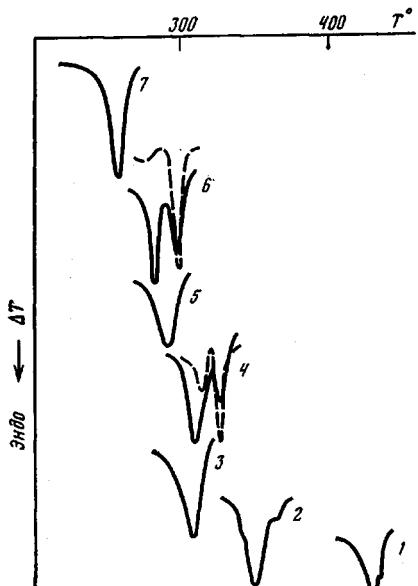


Рис. 3

Рис. 3. Термограммы плавления ПАИ с  $m=6$  (1), 8 (2), 9 (3), 10 (4), 11 (5), 12 (6) и 13 (7). Штриховые линии — термограммы, полученные при повторном нагревании

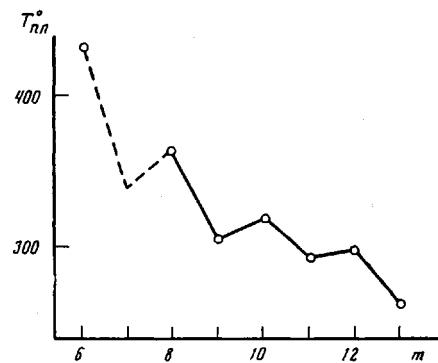
Рис. 4. Зависимость  $T_{\text{пл}}$  от  $m$ 

Рис. 4

ориентированных кристаллических ПАИ высокотемпературной модификации.

Таким образом, изучение структуры ПАИ показало, что все полимеры с четным числом метиленовых групп в цепи имеют высококристаллическую структуру, причем при температурах, близких к  $T_{\text{пл}}$ , в них происходит фазовый переход, который сопровождается конформационным переходом из более свернутой в более вытянутую конформацию. Все нечетные ПАИ имеют жидкокристаллическую структуру, т. е. в этих полимерах существует дальний порядок вдоль оси цепи и ближний порядок в расположении центров цепей в плоскости, перпендикулярной оси цепи, конформационного перехода при температурах, близких к  $T_{\text{пл}}$ , в них не наблюдается.

Влияние числа метиленовых групп на структуру и свойства полимеров, содержащих алифатический участок в цепи, является одной из интересных научных задач. Известно [8], что в гомологических рядах полиамидов, полиуретанов, полимочевин, полиэфиров температура плавления полимеров, содержащих четное число групп  $\text{CH}_2$ , выше, чем температура плавления полимеров с нечетным числом данных групп. В связи с этим интересно проследить влияние числа метиленовых групп в цепи на теплофизические свойства ПАИ. Исследование методом ДТА показало, что во всех полимерах четко выпписывается эндотерма плавления, причем тепловой эффект в «нечетных» полимерах того же порядка (15–25 кДж/моль), что и в «четных» (рис. 3). (Такой тепловой эффект при плавлении ПАИ с нечетным  $m$  остается непонятным, поскольку структура их значительно менее упорядочена.) С увеличением длины алифатического участка цепи уменьшается  $T_{\text{пл}}$ . В ПАИ, содержащих четное число метиленовых групп, пик плавления предшествует другой эндотермический пик, интенсивность которого резко уменьшается при повторном плавлении, а в ПАИ-12 полностью исчезает. Учитывая приведенные рентгеновские данные по влиянию отжига на структуру, можно сказать, что в четных полимерах первый эндотермический пик связан с фазовым переходом из более свернутой конформации в более вытянутую, а второй соответствует плавлению. Охлаждение не приводит к обратному фазовому переходу в низкотемпературную модификацию, поэтому при повторном нагревании наблюдается только один пик плавления.

Зависимости  $T_{\text{пл}}$  (рис. 4) от числа групп  $\text{CH}_2$  ( $T_{\text{пл}}$  для ПАИ-7 получено интерполяцией) аналогичны зависимостям, зафиксированным в гомологических рядах органических веществ. Например, такие колебания

$T_{\text{пл}}$  в ряду алифатических дикарбоновых кислот связывают с различием в упаковке у четных и нечетных членов ряда [9], возникающим из-за максимальной насыщенности структуры водородными связями. Колебание  $T_{\text{пл}}$  в ряду алифатических полиамидов объясняется по-разному. В работе [10] сделано предположение, что в нечетных полиамидах существует дефицит водородных связей, а в работе [11] приведены данные по ИК-спектроскопии, свидетельствующие о том, что концентрация водородных связей в четных и нечетных полиамидах одинакова. Разницу в  $T_{\text{пл}}$  объясняют менее плотной упаковкой нечетных полиамидов, возникающей вследствие того, что направление водородных связей не совпадает с направлением связей N—H, а составляет угол 40°.

Таким образом, в работах [8–11] плохая упаковка полимеров с нечетным числом групп CH<sub>2</sub> в цепи связывается со сложностью образования водородных связей в кристаллической структуре. Отличительной особенностью исследованных нами ПАИ является отсутствие водородных связей. С нашей точки зрения, разница в  $T_{\text{пл}}$  при переходе от четных членов ряда к нечетным связана с различиями в характере упаковки. В случае четного числа групп CH<sub>2</sub> каждое последующее мономерное звено трансляционно идентично предыдущему. В ряду нечетных групп CH<sub>2</sub> конформация всей цепи зигзагообразна, т. е. самой цепи присуща винтовая ось второго порядка (рис. 2). Хотя наличие винтовой оси второго порядка принципиально не является препятствием к кристаллизации, но в случае, когда метиленовая цепочка обрамлена другими группами атомов (имиидными циклами), резко усложняется упаковка всей цепи. Это происходит потому, что при нечетном числе углеродных атомов метиленового участка соседние обрамляющие группы (имиидные циклы в случае ПАИ) оказываются развернутыми на угол, дополнительный к валентному углу связи C—C. Именно поэтому в ряду нечетных ПАИ частичное упорядочение наблюдается только при спирализованной конформации алифатического участка цепи, в то время как кристаллизация максимально растянутой цепи, которая могла бы возникнуть при ориентации и отжиге, не происходит.

Авторы выражают благодарность В. А. Блюменфельду за содействие работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградова С. В., Чурочкина Н. А., Выгодский Я. С., Жданов Г. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 7. С. 1146.
2. Чернова А. Г., Серых К. М., Лущейкин Г. А. // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. 1979. № 12. С. 15.
3. Соболева Н. К., Матевосян Е. Н., Чернова А. Г., Пинаева Н. К. // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. 1976. № 9. С. 34.
4. Коршак В. В., Цванкин Д. Я., Бабчинцер Т. М., Казарян Л. Г., Генин Я. В., Выгодский Я. С., Чурочкина Н. А., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 40.
5. Korshak V. V., Babchinitzer T. M., Kasaryan L. G., Vasilev V. A., Genin Ya. V., Aziel A. Ye., Vygodsky Ya. S., Churochkina N. A., Vinogradova S. V. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 2. P. 247.
6. Булгаровская И. В., Новаковская Л. А., Федоров Ю. Г., Звонкова З. В. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 3. С. 515.
7. Казарян Л. Г., Аэриэль А. Е., Васильев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 644.
8. Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., 1974. 1032 с.
9. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М., 1955. С. 295.
10. Kinoshita Y. // Macromolec. Chem. 1959. V. 33. № 1. P. 1.
11. Hill R. Walker E. E. // J. Polymer Sci. 1948. V. 3. № 3. P. 609.