

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Ю. Г. Баклагина, А. В. Сидорович, В. К. Лаврентьев,  
 В. Б. Кривобоков, В. П. Слизкова, Н. Д. Кожурникова,  
 В. В. Кудрявцев, Н. В. Лукашева, В. М. Денисов,  
 В. Е. Смирнова

**МОДЕЛЬ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
 ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИИМИДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
 И СМЕСЕЙ**

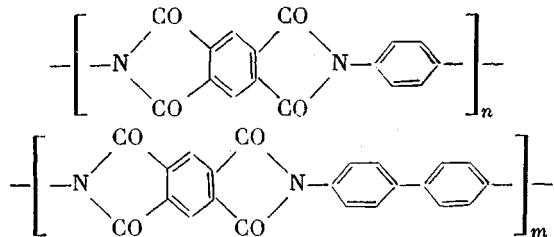
На основании результатов ПМР, рентгеноструктурных исследований и расчетов дифракции на модельных системах проанализирована микроструктура и взаимная укладка макромолекул в образцах жесткоцепных полииимида сополимеров и смесей различного состава. В зависимости от способа синтеза получены сополимеры различной микрогетерогенности и показана возможность ее идентификации на стадии полиамиодокислоты на основании данных ПМР и на стадии ПИ на основании рентгеновских данных. Предложена обобщенная модель доменной структуры сополимеров и смесей, свидетельствующая об образовании в них молекулярных композитов и объясняющая улучшение физико-механических характеристик по сравнению с гомополимерами.

Один из способов модификации свойств полимеров — получение блок-, стерео-блок и статистических сополимеров, а также фазово-разделенных или молекулярных композитов. Сополимеры (СПЛ) и молекулярные композиты (МК), получаемые на основе гетероциклических мономеров и полимеров, часто обладают лучшим комплексом физико-механических свойств, нежели их гомополимерные аналоги [1—3]. Большое количество исследований, посвященных таким системам, связано с поиском экстремальных значений прочности волокон и пленок в зависимости от соотношения сомономеров в сополимерной цепи или гомополимерных составляющих при формировании молекулярного композита [2, 3]. Свойства сополимеров зависят от целого ряда факторов и особенно от химического строения сомономеров и от порядка их чередования в молекулярной цепи, т. е. микрогетерогенности. Однако до сих пор четкие корреляции между реакционной способностью мономеров и микроструктурой сополимеров, в том числе сополиимидов, отсутствуют.

На наш взгляд, трудности в установлении определенных корреляций между составом и строением сополимерной цепи ПИ с одной стороны, и физико-механическим свойствами с другой — в значительной степени определяются двустадийным способом их получения. На стадии образования полиамиодокислоты (ПАК) в зависимости от реакционной способности мономеров могут формироваться сополимеры различной микроструктуры. Последующий же процесс химической или термической циклизации оказывает влияние не только на микроструктуру сополиимida, но и на формирование различной надмолекулярной упорядоченности [4].

Задача настоящей работы — изучение методами ПМР и рентгеноструктурного анализа надмолекулярной структуры и микрогетерогенности жесткоцепных сополиимидов и композитов на стадии ПАК, а также их изменений в процессе термической и химической имидизации. Исследовали растворы и пленки сополииамидокислот и сополиимидов, полученных на основе пиromеллитового диангидрида (ПМ) и смесей двух диаминов: *n*-фенилендиамина (ПФ) и бензидина (Б) при соотношениях 100 : 0, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75, 0 : 100, а также композиционные пленки, формованные из смеси ПАК ПМ-ПФ и ПАК ПМ-Б при соотношениях 75 : 25, 50 : 50 и 25 : 75.

Синтез ПАК проводили по стандартной методике [5], добавляя диангидрид в раствор диамина в ДМАА. Синтез сополимерных ПАК осуществляли двумя способами. По первому – к раствору смеси диаминов (ПФ и Б) в ДМАА добавляли сухой ПМ. По второму – к эквимольной смеси олигомеров ПАК ПМ-Б и ПМ-ПФ, полученных с 40%-ным мольным избытком Б и ПФ соответственно, добавляли требуемое эквимольное количество (80 моль.%) ПМ и перемешивали в течение часа для завершения поликонденсации. В первом случае после проведения циклизации термическим или химическим способом предполагалось получить полиимид СПЛ-I со статистическим распределением фрагментов ПМ-ПФ ( $n$ ) и ПМ-Б ( $m$ ) вдоль цепи



Во втором (СПЛ-II) – микроблочную структуру, в которой средний размер блоков ПМ-ПФ и ПМ-Б не меньше 6 ( $n \geq 6$ ;  $m \geq 6$ ) [6]. Пленки ПАК, сополимерных ПАК и композиционных ПАК толщиной 40–60 мкм формировали на стеклянной подложке, сушили при  $50^\circ$  5 ч, затем циклизовали<sup>1</sup>. Термическую циклизацию осуществляли при ступенчатом нагревании до  $370^\circ$ . Химическую имидизацию проводили, выдерживая пленки ПАК 2 ч в смеси уксусного ангидрида и пиридина при  $50^\circ$ , промывали в бензole при  $50^\circ$  и прогревали до  $370^\circ$  [7].

Рентгеновские исследования осуществляли на неориентированных и ориентированных образцах сополимерных ПАК и ПИ, а также композиционных ПАК и ПИ на дифрактометре ДРОН-II и в камерах РКВ-86 и URK; использовали медное излучение, фильтрованное никелем. Максимальное значение вытяжки ( $\lambda = 1,5\text{--}2$ ) получали для пленок ПАК при  $70^\circ$  и для ПИ-пленок при  $370^\circ$ . Определение прочностных характеристик пленок сополимерных и композиционных ПИ проводили на стандартной разрывной машине (УМИВ); плотности определяли флотационным методом в смеси  $CCl_4$  с толуолом при  $25^\circ$ . Спектры ПМР<sup>2</sup> получены на спектрометре «Брукер АМ-500» (рабочая частота 500 МГц) при комнатной температуре для растворов в смеси ДМАА с ДМАА-d<sub>9</sub> (1 : 10) концентрацией ~1%.

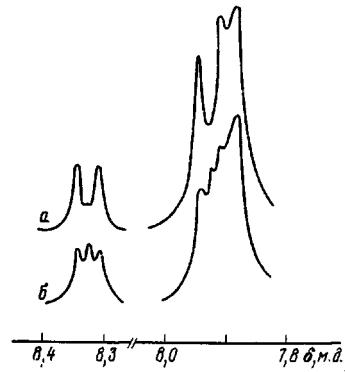
Микрогетерогенность сополимеров оценивали на стадии ПАК по спектрам ПМР. Хим. сдвиги сигналов протонов пиromеллитового цикла чувствительны не только к изомерии положения заместителя в амидной группе, но и к его структуре [8]. На рис. 1 показаны фрагменты ароматической области спектров. Сигналы при 8,30–8,40 м.д. относятся к протонам пиromеллитового фрагмента с диаминными компонентами в *мета*-положении. При этом пик 8,32 м.д. отвечает случаю, когда с обеих сторон присоединены фрагменты ПФ. В том случае, когда с обеих сторон находятся фрагменты Б, сигнал имеет хим. сдвиг 8,35 м.д. Промежуточный сигнал относится к пиromеллитовым циклам, у которых с одной стороны Б, с другой – ПФ. Аналогичные смещения наблюдаются для сигналов при *пара*-присоединении амидных фрагментов (7,90–7,95 м.д.). В этом случае количественным измерением интенсивностей мешает перекрывание с сигналом части протонов бензидиновых фрагментов (7,88 м.д.). Для оценки микрогетерогенности сопоставляли интенсивность сигналов гомо- и гетеродиадных последовательностей. Из спектров видно, что в случае синтеза по первому способу (СПЛ-I) чаще встречаются гетеродиадные последовательности, соответствующие статистическому распределению звеньев ПАК ПМ-ПФ и ПМ-Б по цепи, тогда как в случае СПЛ-II сополимер содержит в основном гомодиады (средняя длина блоков >6 звеньев).

Относительно низкая степень межмолекулярной упорядоченности, наблюдаемая в пленках ПАК рентгеновскими методами, не позволяет оценить их микрогетерогенности. Исследование полиимидов ПМ-Б и ПМ-ПФ показало, что надмолекулярная структура их ориентированных волокон и

<sup>1</sup>  $[\eta]_{25^\circ}$  ПАК и сополимерных ПАК в ДМАА ~3–3,5 дл/г.

<sup>2</sup> Авторы приносят глубокую благодарность А. С. Хачатурову за помощь в получении спектров ПМР.

Рис. 1. Часть ароматической области спектров ПМР (500 МГц) сополимерных ПАК ПМ-ПФ : Б (50 : 50) с микроблоочным (а) и статистическим (б) распределением звеньев



пленок практически идентична. Наблюдавшуюся на рентгенограммах типичную для жесткоцепных ПИ аксиальную текстуру с четкими рефлексами на меридиане, экваторе и в квадрантах объясняли кристаллизацией образцов [9].

Для ориентированных пленок ( $\lambda=1,5-2$ ) сopolимеров ПМ ПФ : Б и композиций ПМ-ПФ : ПМ-Б наблюдается менее совершенная текстура, свидетельствующая о нарушении межмолекулярного порядка. На рентгенограммах этих систем исчезают рефлексы в квадрантах, а на экваторе фиксируется всего 2–3 диффузных максимума, четкость которых зависит от состава изучаемого сopolимера или композита. Обнаружено, что наиболее диффузная картина с экваториальными рефлексами в области углов, отвечающих межплоскостным расстояниям 0,46 и 0,35 нм, проявляется у сopolимеров с эквимольным соотношением фрагментов ПМ-ПФ и ПМ-Б ( $n=m$ ). Основная информация относительно микроструктуры химически и термически имидизованных сopolимеров была получена нами при анализе меридиональной области картины ориентированных образцов сopolимеров и механических смесей аналогичного состава (табл. 1). Видно, что для СПЛ-І межплоскостные расстояния рефлексов  $OOl$  изменяются в зависимости от соотношения мономеров в цепи, не являясь порядком первого рефлекса. В случае механических смесей можно наблюдать рефлексы обоих гомополимеров, подчиняющихся периодическому закону отражения.

Аperiодическое расположение меридиональных рефлексов у СПЛ-І позволяет сделать вывод о статистическом характере чередования мономерных звеньев в полиимидной цепи, что подтверждается также и расчетами модельных структур [10]. В настоящей работе использована модель, представляющая собой массив параллельных цепей с полностью случайными последовательностями мономерных звеньев. Моделирование сopolимерных последовательностей осуществляли с помощью метода Монте-Карло. В ка-

Таблица 1

Значения плотности и межплоскостных расстояний меридиональных рефлексов СПЛ-І, СПЛ-ІІ, а также композиций ПМ-ПФ : ПМ-Б с различным соотношением фрагментов ПМ-ПФ : ПМ-Б

Полимер	Соотношение ПМ-Б : ПМ-ПФ	Межплоскостные расстояния (нм) для рефлексов, №									$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
СПЛ-І	100 : 0	1,66	—	0,83	0,56	—	0,41	0,33	—	0,28	1,48
	75 : 25	1,59	—	0,84	0,57	—	0,42	0,34	—	0,28	1,47
	50 : 50	1,45	—	—	0,57	—	0,41	0,32	—	—	1,48
	25 : 75	—	1,32	—	—	0,61	0,41	—	0,31	—	1,50
	0 : 100	—	1,23	—	—	0,61	0,41	—	0,31	—	1,56
СПЛ-ІІ Композит	50 : 50	1,66	1,23	0,83	0,56	0,61	0,41	0,33	0,31	0,28	1,475
	50 : 50	1,66	1,23	0,83	0,56	0,61	0,41	0,33	0,31	0,28	1,48

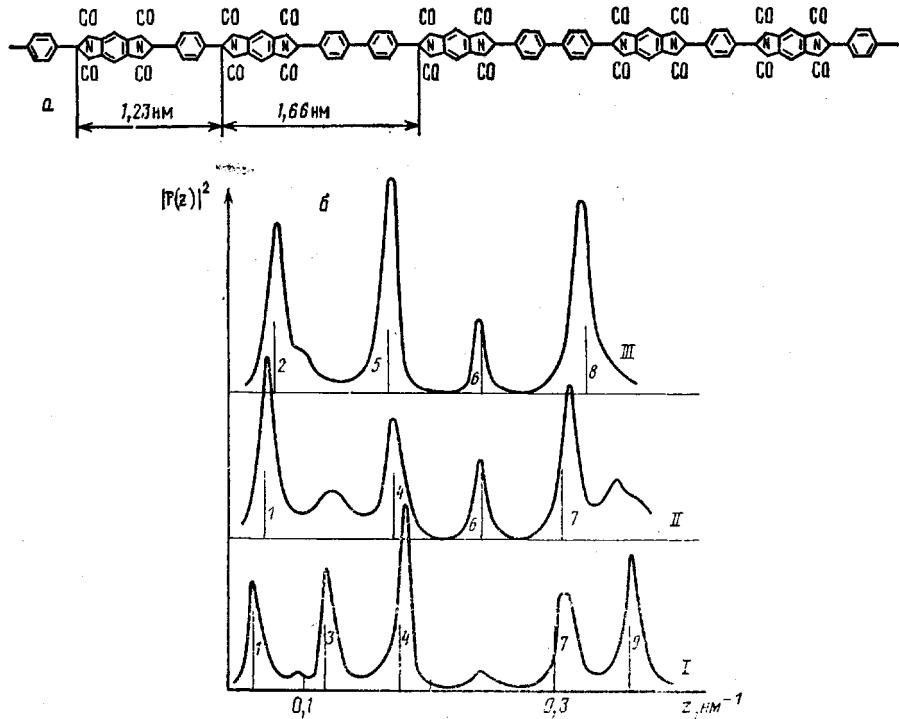


Рис. 2. Моделирование сополимерной цепочки (а) и фурье-трансформант  $|F(z)|^2$  (б) для статистической последовательности фрагментов ПМ-ПФ : ПМ-Б состава 25 : 75 (I), 50 : 50 (II) и 75 : 25 (III). Отрезками с соответствующими табл. 1 номерами указаны экспериментальные значения рефлексов

честве первого приближения каждый мономер СПЛ-І представлялся точкой, помещенной для удобства на один из атомов имидного цикла и отдаленной от соседних точек расстояниями, соответствующими длинам фрагментов ПМ-ПФ (1,23 нм) и ПМ-Б (1,66 нм) (рис. 2, а). Интенсивности меридиональных рефлексов рассчитывали усреднением по всем цепям квадратов фурье-трансформант  $|F(z)|^2$ , где  $z$  – координата в обратном пространстве вдоль оси, отвечающей меридиану рентгенограммы. Расчеты проводили для 50 цепей, каждая из 40 фрагментов, в интервале  $z=0-0,6 \text{ нм}^{-1}$  в 40 точках. На рис. 2, б приведены фурье-трансформанты от моделей в меридиональном направлении для статистической последовательности фрагментов ПМ-ПФ и ПМ-Б различного состава. Отрезками нанесено положение меридиональных рефлексов, полученное на рентгенограммах. Совпадение максимумов фурье-трансформант с экспериментальными значениями  $1/d (\text{нм}^{-1})$  подтверждает статистический характер СПЛ-І.

В отличие от СПЛ-І дифракционная картина меридиональной области образцов СПЛ-ІІ, полученных при эквимольных соотношениях диаминов, аналогична картине механической смеси (ПМ-ПФ : ПМ-Б = 50 : 50 (рис. 3, а)), что свидетельствует о микроблочном строении сополимерной цепи в этом случае.

Анализ экваториальной области всех изученных образцов (рис. 3, б) показывает, что полуширина и положение рефлексов, которые отвечают межплоскостным расстояниям 0,46 и 0,35 нм, близки. Более четкие рефлексы в этой области получены от образцов композиционных ПИ, а также от сополимерных пленок, полученных при термической циклизации (рис. 3, б, кривая 2). Такой характер дифракционных картин свидетельствует об образовании ближнего межмолекулярного порядка и указывает на ограниченный рост кристаллической упорядоченности у сополимерных и композиционных ПИ в направлении, перпендикулярном оси цепи. При этом во всех образцах сополимерных ПИ формируются кристаллиты гораздо меньшего поперечного сечения, чем у гомополимеров.

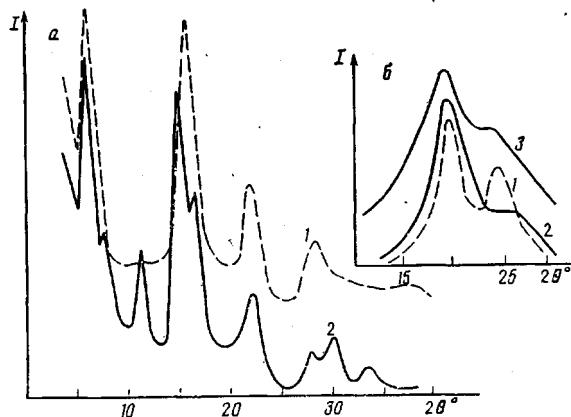


Рис. 3. Дифрактограммы меридиональной (а) и экваториальной (б) областей ориентированных пленок ПМ-Б (16), СПЛ-І (1а), СПЛ-ІІ и композиции ПМ-ПФ: ПМ-Б (2а) для состава 50 : 50 при термическом (1а, 2а, 16 и 2б) и химическом (3б) способе имидизации

Аналогичные выводы получены также и при исследовании неориентированных пленок на основе этих же систем. Анализ дифракционных картин, снятых при перпендикулярном и параллельном расположении плоскости пленки образца относительно падающего рентгеновского луча, позволил сделать вывод о преимущественном расположении в этой плоскости кристаллографической оси *c*, совпадающей с основной молекулярной цепью. Кроме того, при параллельной съемке для образцов сополимерных и композиционных ПИ любого состава наблюдается разделение первого диффузного рефлекса на два, располагающихся под углом 45° один к другому. Тот факт, что для кристаллических структур ПМ-Б и ПМ-ПФ [9] эти рефлексы отвечают отражениям от плоскостей 110 ( $d=0,46$  нм) и 200 ( $d=0,43$  нм), позволяет утверждать, что в сополимерных и композиционных ПИ, как и в гомополимерах, происходит формирование плоскостной текстуры с преимущественным расположением кристаллографических плоскостей *ac* в плоскости пленки.

На основании изложенных выше результатов экспериментальных и теоретических исследований предлагается единая модель структурной организации, формирующейся в процессе взаимной укладки жесткоцепных гомо- и сополимерных цепей. При упаковке как микроблочных, так и статистических сополимеров возникают упорядоченные области 1 и 2, аналогичные кристаллическим областям ПМ-Б и ПМ-ПФ (рис. 4) с плотной послойной укладкой диангидридных и диаминных фрагментов. Поскольку для гомополимеров характер упаковки и параметры связанных с ним ячеек ( $a=0,858$ ;  $b=0,548$  нм) одинаковы, области 1 и 2 в сополимерных ПИ могут непрерывно переходить друг в друга или перекрываться. Наличие в каждом мономерном звене диангидридного фрагмента, являющегося уже на стадии ПАК инициатором межцепных взаимодействий [11], препятствует крупномасштабному фазовому разделению и приводит к формированию в пленках сополимерных и композиционных ПИ единой структурной организации. Естественно, что кроме упорядоченных областей в СПЛ-І и СПЛ-ІІ существуют и дефектные области. Анализ предлагаемой модели позволяет выделить два типа дефектов. Один из них (область 3 на рис. 4, а) аналогичен варианту сдвиговой структуры ПМ-Б, рассмотренной ранее в работе [12], что не приводит к потере энергии упаковки и не требует изменений расстояний между цепями. Как видно из рис. 4, а, наиболее существенны дефекты типа 4, возникающие в случае соприкосновения диангидридных фрагментов одной цепи с диаминно-диангидридными областями другой. В этом случае для реализации энергетически выгодной упаковки требуется увеличение межцепных расстояний. Наличие в системе такого рода дефектов объясняет экспериментально наблюданную диффузность экваториальных рефлексов, ответственных за межмолекулярную упаковку.

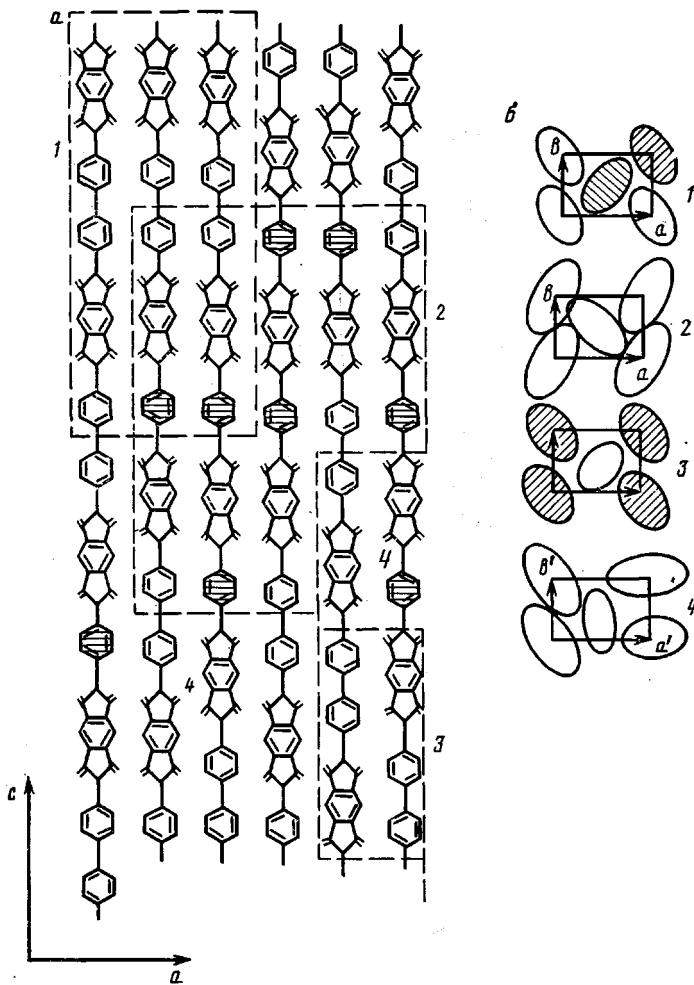


Рис. 4. Взаимная упаковка цепей СПЛ-І в проекции на плоскость  $ac$  (а) и  $ab$  (б). Штриховыми линиями выделены упорядоченные домены (1 $a$ , 2 $a$ ) с плотной упаковкой фрагментов (1 $b$ , 2 $b$ , 3 $b$ ), а также дефектные области (3 $a$ , 4 $a$ , 4 $b$ )

Такая же модель взаимной упаковки цепей реализуется и в случае механических смесей ПМ-ПФ: ПМ-Б, в которых встречаются все типы рассмотренных для сополимерных ПИ дефектов.

Следует отметить, что в работе [2] приведены свойства пиromеллитидных сополимеров в зависимости от химического строения и состава жестких диаминов. Однако авторы не проводили изучения микрогетерогенности и структуры жесткоценных сополимерных ПИ и объясняли улучшение свойств волокон и пленок из них лишь качественными соображениями о возникновении в последних менее упорядоченных структур. Предлагаемая нами модель позволяет объяснить некоторые прочностные характеристики полимерных жесткоцепных композитов с позиций особенности структурной организации.

В табл. 2 приведены значения удлинения и прочности для сополимерных и композиционных пленок различного состава. Видно, что прочностные свойства гомополимеров, полученных термической циклизацией, значительно ниже, чем свойства сополимерных и композиционных ПИ. При изменении состава жесткоцепных сополимеров прочностные характеристики сохраняются примерно на одном уровне ( $\sigma=200-270$  МПа,  $\varepsilon=3-6\%$ ), в то время как для сополимеров и композитов, полученных на основе диаминов различной жесткости, меняются монотонно [13, 14].

Таким образом, улучшение свойств пленок, полученных при термиче-

Таблица 2

Некоторые прочностные характеристики термически (метод А) \* и химически (метод Б) имидизованных пленок СПЛ-I, СПЛ-II и композитов ПМ-ПФ : ПМ-Б различного состава

Соотношение звеньев ПМ-ПФ : ПМ-Б	Полимер или сополимер	Метод А		Метод Б	
		$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %
100 : 0	ПМ-ПФ	Хрупкий образец		200	100
75 : 25	СПЛ-I	270	4	230	120
	Композит	270	3	—	—
50 : 50	СПЛ-I	250	6	220	120
	СПЛ-II	200	4	165	97
	Композит	250	5	140	100
25 : 75	СПЛ-I	280	6	200	120
	Композит	200	4,5	—	—
0 : 100	ПМ-Б	Хрупкий образец		260	100

\* Метод А — прогревание пленок до 370°; метод Б — химическая циклизация пленок с последующим прогреванием до 150°.

ской циклизации из жесткоцепных сополиимидаов различной микрогетерогенности и механических смесей, обусловлено в первую очередь высокой дефектностью их структуры по сравнению с гомополимерами. При этом микрогетерогенность сополимерных макромолекул, возникающая в процессе синтеза на стадии ПАК, сохраняется при любом способе имидизации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Krause S. J., Haddock T. B., Price C. E., Wade W. // Polymer. 1988. V. 20. № 2. P. 195.
- Jimda T., Matsuda T. // Sen-i-Gakkaishi. 1986. V. 42. № 10. P. 554.
- Koshi M., Uruji T., Jizuka T., Mita J., Yokota R. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1987. V. 25. № 11. P. 441.
- Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Нагиев З. М., Коршак В. В., Урман Я. Г., Райнш Г., Рафлер Г. // Acta Polymerica. 1982. В. 33. № 2. С. 131.
- Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Беленький В. Г., Колегов В. И. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 287.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров/Под ред. Коршака В. В. М., 1974. С. 614.
- Гофман И. В., Кузнецов Н. П., Мелецко Т. К., Богород Н. Н., Бессонов М. И., Кудрявцев В. В., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 1. С. 149.
- Денисов В. М., Шибаев Л. А., Даузенгаузер С. А., Сазанов Ю. Н., Кольцов А. И. // Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. № 6. С. 1277.
- Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 18. № 6. С. 1235.
- Gutierrez G. A., Chivers R. A., Blackwell J., Stamatoff J. B., Yoon H. // Polymer. 1983. V. 24. № 8. P. 937.
- Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П., Струнников А. Ю., Жукова Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1010.
- Зубков В. А., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 1543.
- Yokota R., Horiuchi R., Kochi M., Soma H., Mita J. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1988. V. 26. № 5. P. 215.
- Смирнова В. Е., Бессонов М. И., Жукова Т. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Лебедев Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1218.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17.03.89

**Yu. G. Baklagina, A. V. Sidorovich, V. K. Lavrent'ev, V. V. Krivobokov,  
V. P. Sklizkova, N. D. Kozhurnikova, V. V. Kudryavtsev, N. V. Lukasheva,  
V. M. Denisov, V. Ye. Smirnova**

**MODEL OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF RIGID  
POLYIMIDE COPOLYMERS AND BLENDS**

**S u m m a r y**

Microstructure and mutual packing of macromolecules in samples of rigid polyimide copolymers and blends of various compositions have been analysed on the basis of PMR results and X-ray analysis data and calculations of diffraction for model systems. Depending on the way of synthesis copolymers of various microheterogeneity have been synthesized and the possibility of its identification from PMR data on the PAA stage and from X-ray data on the PI stage is shown. The generalized model of the domain structure of copolymers and blends is proposed pointing out the formation of molecular compositions in them and explaining the improvement of physico-mechanical characteristics comparing with homopolymers.