

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. Д. Ю. Лихачев, С. Н. Чвалун, Ю. А. Зубов,
Р. Н. Нурмухаметов, И. Е. Кардаш

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК

Методом рентгенографии под большими углами и электронной спектроскопии изучено строение пленок поли(4,4'-дифениленоксид) и поли(4,4'-дифенилен)пиромеллитимидов, полученных различными способами. Обнаруженное расхождение в величинах периодов идентичности, рассчитанных из различных рефлексов $00l$, легко объясняется с помощью гетерофазной модели строения ПИ, согласно которой в полимере имеется два типа областей: высокоупорядоченные кристаллические и менее упорядоченные области, содержащие большое количество химических дефектов типа звеньев изоимидов, амидокислот и т. п. Число этих дефектов и, следовательно, надмолекулярная структура и свойства материала зависят от химического строения, метода и условий получения полимера.

Поиск путей совершенствования механических свойств полиимидов предопределяет возрастающий интерес к изучению их молекулярной и надмолекулярной структуры. В последнее десятилетие в этой области появилось значительное количество разнообразных по подходам и методам исследования работ, авторы которых стремились установить специфические особенности надмолекулярной структуры ПИ, закономерности ее формирования и взаимосвязи с физико-механическими характеристиками этих полимеров.

В результате проведенных исследований было показано, что процесс имидизации полиамидокислот (ПАК) сопровождается изменениями значений периода идентичности вдоль оси макромолекул с, что, по заключению авторов работы [1], связано с конформационной перестройкой макрочепей в ходе химического превращения форполимера в конечный ПИ. Однако в дальнейшем было установлено, что величина межплоскостного расстояния d_{002} поли(4,4'-дифениленоксид)пиромеллитимида (ПМ) может изменяться в пределах 1,5–2 Å после полного завершения процесса имидизации в результате высокотемпературного отжига пленок этого ПИ [2] или их ориентационной вытяжки [3].

Наиболее глубоко данный вопрос был исследован Т. Расселом [3], который обнаружил, что по мере ориентационной вытяжки пленок ПМ дифракционное кольцо, соответствующее рассеянию от плоскостей 002, приобретает все более выраженную эллиптическую форму. Большая ось эллипса располагается перпендикулярно оси вытяжки, что отвечает уменьшению значений d_{002} . Интенсивность рассеяния в этом направлении также уменьшалась. Малая ось эллипса располагается вдоль оси растяжения, что соответствует росту значений d_{002} .

Анализируя полученные данные, авторы работы [3] пришли к выводу о том, что причиной наблюдаемого феномена является изменение длины повторяющегося звена макромолекул ПМ вследствие деформации валентных углов на атомах азота и кислорода под действием внутренних напряжений, развивающихся в полимере в результате ориентационной вытяжки или высокотемпературной термообработки.

Аналогичные заключения были сделаны на основании исследований надмолекулярной структуры пленок ПМ методами Раман-, ИК- [4] и флуоресцентной спектроскопии [5]. Следует отметить, что во всех

цитируемых здесь работах [2–5] авторы стремились объяснить полученные ими данные, исходя исключительно из физических представлений о природе наблюдаемых явлений. Вместе с тем известно, что химическая структура полностью зациклизованных ПИ не является однородной. В зависимости от условий и метода синтеза эти полимеры могут содержать определенное количество остаточных амидокислотных [6] или изомерных изоимидных звеньев [7, 8], концентрация которых может существенно меняться в ходе постциклизационной обработки.

Можно было предположить, что наличие в ПИ дефектов химической структуры может оказывать дополнительное влияние на надмолекулярное строение этих полимеров. Для выяснения данного вопроса нами были исследованы пленки ПИ, полученные различными способами методом рентгенографии под большими углами и электронной спектроскопии.

В работе использовали невытянутые и одноосно ориентированные пленки поли(4,4'-дифениленоксид)- и поли(4,4'-дифенилен)пиromеллитамидокислот и производных от них полиимидов (ПМ и ПМБ соответственно), полученных методами термической и химической имидизации [9, 10]. Степень циклизации исследуемых образцов ПИ контролировали методом ИК-спектроскопии [9], во всех случаях она была близкой к 100%. Синтез полиимидоэфиров различного изомерного состава осуществляли по методике [11]. Изомерный состав мономеров и полученных фортополимеров контролировали методами ПМР-спектроскопии [11]. Полизоимиды (ПИИ) получали обработкой пленок ПАК трифтормукусным ангидридом в течение 24 ч.

Макроскопическую плотность образцов определяли в градиентных трубах гептан – четыреххлористый углерод при 25° с ошибкой $\pm 0,001$ г/см³. Растижение пленок ПАК осуществляли в различных жидких средах.

Большеугловые рентгенограммы получали в плоскокассетной камере ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр) и в камере РКВ-86 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, монохроматизированное отражение от пиролитического графита). Прецизионные измерения в больших углах проводили на дифрактометре ДРОН-1 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, асимметрично изогнутый кварцевый монохроматор [12], съемка на просвет), снабженный текстургометрической приставкой для определения азимутального распределения рефлексов. Эффективные размеры кристаллитов рассчитывали из интегральных полуширин соответствующих кристаллографических рефлексов [12]. Для измерения распределения дифракции вдоль слоевых линий использовали метод наклона образцов [13].

Образцы для записи электронных спектров готовили в соответствии с работой [8]. УФ- и ИК-спектры регистрировали на спектрофотометрах «Perkin – Elmer» (модель 554) и «Shimadzu IR-435» соответственно.

Прежде всего рассмотрим влияние ориентационной вытяжки на структурные характеристики ПИ, в частности на угловое положение рефлексов 00l. Для конкретного анализа проведены прецизионные измерения положения дифракционных максимумов 002 и 008 для различно ориентированных пленок ПАК ПМ и полученных из них методом термической циклизации пленок ПМ. Рассчитанные из полученных данных значения периодов идентичности c_{002} и c_{008} приведены в табл. 1.

Величина периода идентичности невытянутых пленок ПАК, по-видимому, существенно зависит от изомерного состава полимера, поскольку повторяющиеся звенья с *пара*- и *мета*-присоединением диаминных фраг-

Таблица 1

Структурные характеристики невытянутых и ориентированных пленок ПАК ПМ и термически циклизованных пленок ПМ

Образец	Степень вытяжки, %	c , Å	l , Å	c , Å	l , Å
		002		008	
ПАК	0	26,0	63	—	—
ПМ	0	29,46	123	—	—
ПАК	100	30,9	89	33,6	58
ПМ	100	31,35	207	32,27	112
ПАК	200	31,2	113	33,6	46
ПМ	200	31,88	208	33,62	124

Примечание. Средняя ошибка при определении c составляла для ПАК $\pm 0,3$ Å, для ПМ $\pm 0,09$ Å.

ментов к пиromеллитовому ядру изначально отличны по своей контурной длине. Измеренные нами периоды идентичности поли(4,4'-дифениленоксид)-4,5-дикарбометокситере- и изофталамидов составили 27,5 и 24,8 Å соответственно. Сопоставление этих значений с величинами с невытянутой пленки ПАК (табл. 1) показывает, что данный форполимер содержит примерно равные количества *n*- и *m*-присоединенных звеньев, что согласуется с результатами исследования изомерного состава ПАК методом ПМР-спектроскопии [14].

Как видно из табл. 1, ориентационная вытяжка приводит к заметному увеличению периодов идентичности пленок ПАК и ПИ. В целом можно отметить, что полученные нами данные о влиянии ориентационной вытяжки на структурные характеристики ПИ в определенной степени воспроизводят ранее опубликованные результаты [1, 3].

Новым и принципиально важным фактом являются выявленные для ПАК и ПМ различия периодов идентичности, рассчитанных по положению рефлексов 002 и 008 (табл. 1). Данный результат весьма трудно объяснить с точки зрения изменения длины повторяющихся звеньев под действием прилагаемого напряжения вследствие перехода к более вытянутым конформациям (для ПАК [1]) или деформации валентных углов (для ПМ [3]), так как в последнем случае значения c_{002} и c_{008} должны были бы совпадать между собой и меняться одинаковым образом.

Возможным способом установления причин наблюдаемого явления может быть изучение полимида, обладающего минимальными возможностями для изменения длины повторяющихся звеньев. Одним из наиболее доступных ПИ этого типа является ПМБ, характеризующийся полностью вытянутой стержнеобразной конформацией макроцепей. Кроме того, ПМБ обладает яркой дифракционной картиной и представляет собой исключительно удобный объект для рентгеноструктурных исследований.

Анализ наблюдаемых на дифрактограммах невытянутых пленок ПМБ рефлексов показал, что наиболее четкие из них соответствуют отражению от плоскостей (00?). При этом оказывается, что количество, интенсивность, форма и угловое положение дифракционных максимумов существенно зависят от условий и метода проведения процесса циклизации ПАК [10].

Рассчитанные из прецизионных измерений угловых положений рефлексов 001 и 005 периоды идентичности полученных различными методами пленок ПМБ приведены в табл. 2.

Из представленных данных следует, что практически во всех случаях $c_{005} > c_{001}$, причем наибольшая разница между этими величинами наблюдается в образцах, полученных методом химической циклизации. Условия циклизации, как видно из табл. 2, значительно сильнее влияют на положение рефлекса 001. Изменения значений соответствующего периода

Таблица 2
Структурные характеристики невытянутых пленок ПМБ

Условия циклизации и последующей обработки образцов	c , Å	l , Å	c , Å	l , Å
	001		005	
Термический метод циклизации				
ПАК	14,35	118	16,69	54
300°; 0,5 ч	16,50	157	16,55	103
400°; 0,5 ч	16,52	160	16,57	100
Химический метод циклизации				
Неотожжен	15,69	92	—	—
Отжиг 300°; 0,5 ч	16,17	131	16,51	124
Отжиг 400°; 0,5 ч	16,37	133	16,54	85

Примечание. Средняя ошибка при определении с составляла ±0,02 Å.

идентичности c_{001} достигают 0,84 Å, в то время как c_{005} не превышает 0,06 Å.

Для объяснения расхождения величин c_{001} и c_{005} можно использовать концепцию Уолнера [15], согласно которой при малых размерах кристаллитов из-за влияния форм-фактора дифракционный максимум смещается от истинного положения, причем тем сильнее, чем меньше интерферирующих ячеек. Однако, как показало сопоставление размеров кристаллитов исследуемых образцов ПМБ (табл. 2), даже при равных размерах кристаллитов значения c_{001} заметно отличаются друг от друга.

Другой причиной расхождений может быть различный характер дифракции, соответствующий c_{001} и c_{005} , а именно преимущественно одномерный на первой слоевой линии и трехмерный на дальних слоевых линиях. Косвенным свидетельством в пользу этого предположения может служить асимметрия дифракционного максимума 001 [10]. Отчетливее различный характер дифракции на разных слоевых линиях проявляется на ориентированных образцах ПМБ.

В табл. 3 приведены основные структурные параметры ориентированных пленок ПМБ (степень вытяжки 80%), полученных различными методами. Укажем на значительные различия в азимутальной протяженности рефлексов 001, 005 и 008. Существенно большая азимутальная полуширина рефлекса 001 $\Delta\Psi_{1/2}$ по сравнению с рефлексами 005 и 008 может свидетельствовать о значительном вкладе одномерной дифракции в интенсивность первой слоевой линии. Сопоставление величин $\Delta\Psi_{1/2}$ образцов ПМБ-Х и ПМБ-Т (табл. 3) указывает на более высокую степень ориентации макромолекул в образце ПМБ-Т. Отметим также, что величины продольных размеров кристаллитов в ориентированных образцах заметно выше, чем в невытянутых пленках.

Для детального выяснения характера дифракции на первой, пятой и восьмой слоевых линиях были проведены эксперименты по наклону образцов. Ориентированные образцы ПМБ-Х и ПМБ-Т отклоняли из отражающего положения на угол $\Delta\theta$ и записывали профиль дифракции. Положение трехмерного рефлекса не зависит от наклона образца; с наклоном уменьшается лишь его интенсивность. Положение же максимума одномерной дифракции (для идеально ориентированной одномерной решетки — диск в обратном пространстве) должно смещаться в большие углы согласно выражению

$$2\theta_{\max} = 2 \arcsin \frac{\sin \theta_0}{\cos \Delta\theta}$$

где $2\theta_{\max}$ — угловое положение дифракционного максимума при отклонении образца на угол $\Delta\theta$, θ_0 — брэгговский угол.

Из представленных на рис. 1 зависимостей интенсивности I и углового положения рефлексов 001, 005 и 008 от $\Delta\theta$ видно, что полуширины распределения интенсивностей $\delta(\Delta\theta)_{1/2}$ на первой слоевой линии существенно больше, чем на пятой и восьмой, а положение первых дифракционных максимумов с наклоном смещается в большие углы. Эти факты подтверждают предположение о преимущественно одномерном характере

Таблица 3

Структурные параметры ориентированных пленок ПМБ (степень вытяжки 80%), полученных методами химической (ПМБ-Х) и термической (ПМБ-Т) циклизации

Образец	c , Å	l , Å	$\Delta\Psi_{1/2}$	c , Å	l , Å	$\Delta\Psi_{1/2}$	c , Å	l , Å	$\Delta\Psi_{1/2}$
	001			005			008		
ПАК	15,79	158	58,8	16,41	—	—	16,77	70	55,8
ПМБ-Х (неотожжен)	16,18	242	37,3	16,44	90	—	16,48	64	16,2
ПМБ-Т (400°, 1 ч)	16,50	412	23,9	16,56	250	10,4	16,56	183	9,9

Примечание. Средняя ошибка при определении с составляла $\pm 0,01$ Å.

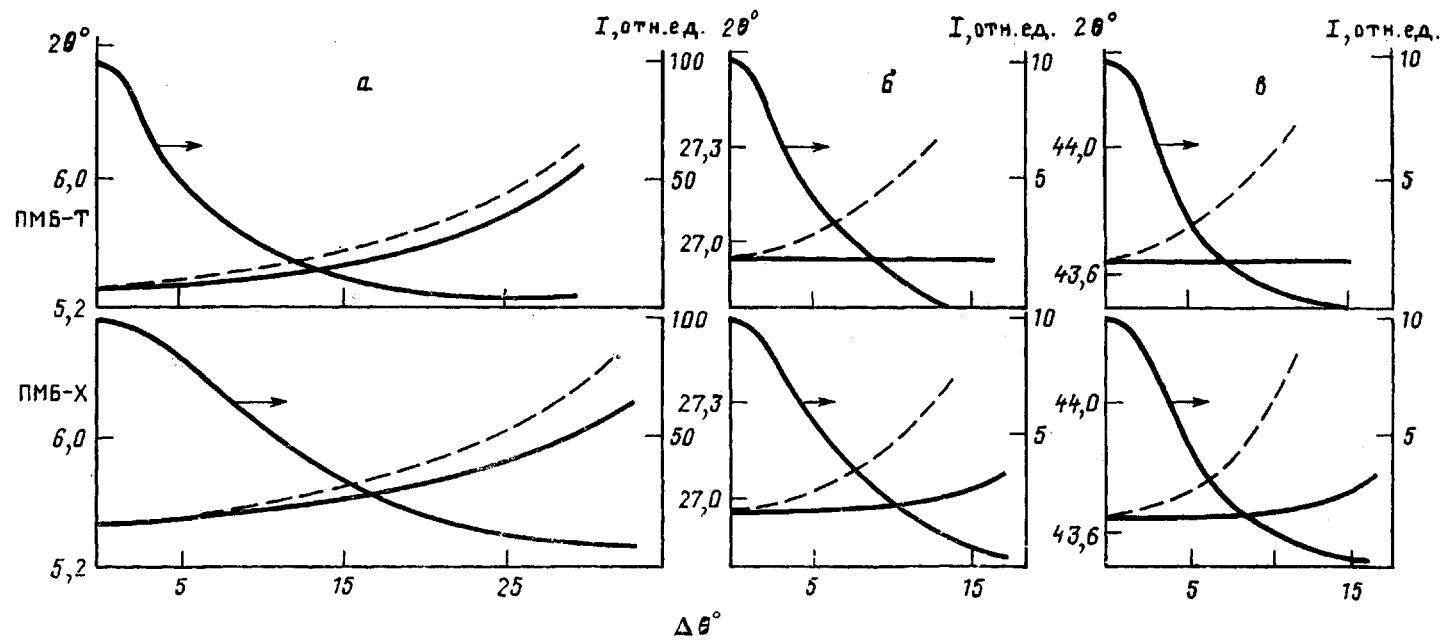


Рис. 1. Зависимость интенсивности и углового положения рефлексов 001 (а); 005 (б) и 008 (в) от угла наклона образцов ПМБ (=80%). Штриховая линия – теоретическая кривая, сплошные – экспериментальные

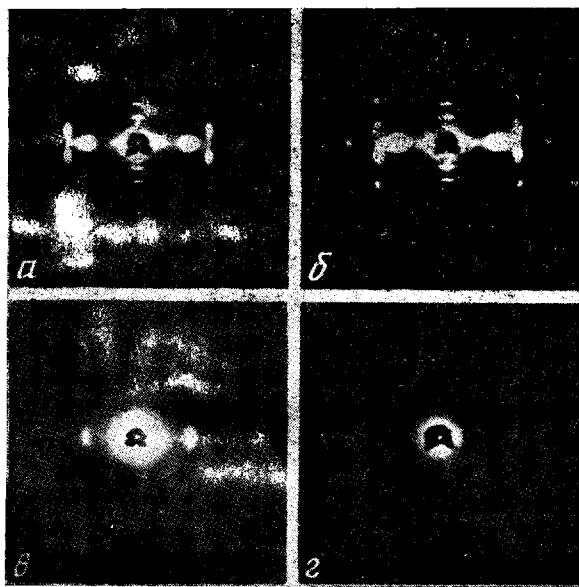


Рис. 2. Фоторентгенограммы пленок ПМБ (табл. 3), полученных методами термической (*а, в*) и химической циклизации (*б, г*): *а, б* – ориентированные пленки, *в, г* – неориентированные, съемка «в бок»

дифракции на первой слоевой линии. В образцах ПМБ-Х одномерная дифракция вносит заметный вклад и на дальних слоевых линиях, в то время как рефлексы 005 и 008 образца ПМБ-Т носят практически трехмерный характер.

Расхождение величин $\Delta\Psi_{\psi}$ и $\delta(\Delta\theta)_{\psi}$ в образце ПМБ-Т объясняется наличием плоскостной текстуры, отчетливо проявляющейся на фоторентгенограммах ориентированных пленок ПМБ, снятых в различных направлениях (рис. 2). Характерно, что при термической циклизации плоскостная текстура формируется и в невытянутых пленках ПМБ. В образцах, полученных химической циклизацией ПАК, плоскостная текстура практически отсутствует (рис. 2, *г*).

Эксперименты по наклону образцов были воспроизведены нами на термически циклизованных образцах ПМ со степенью вытяжки 200 %. Здесь же наблюдалось заметное смещение углового положения рефлекса 002 с изменением угла наклона образца $\Delta\theta$, положение рефлекса 008 при этом не изменялось. Вместе с тем полученная для пленок ПМ экспериментальная зависимость $2\theta_{\max}^{002}$ от $\Delta\theta$ в меньшей степени соответствовала теоретической кривой, рассчитанной для одномерной дифракции, чем в случае с ПМБ, что, очевидно, связано с меньшей степенью молекулярной ориентации в образцах ПМ.

Полученные данные позволяют сделать некоторые общие заключения относительно исследованных нами полиимидных пленок. Можно утверждать, что в образцах ПМБ стержнеобразные молекулы этого полимера образуют два типа областей – кристаллические, дающие трехмерные рефлексы, и менее упорядоченные области, на которых происходит одномерная дифракция рентгеновских лучей. Период идентичности в менее упорядоченных областях заметно ниже значений с в кристаллитах. Положение, интенсивность и форма рефлекса 001 ПМБ, таким образом, определяются соотношением кристаллических и одномерных областей в конкретном образце, что в свою очередь зависит от метода и условий получения полимера. Так, судя по величинам c_{001} , наименее упорядоченными оказываются пленки ПМБ, полученные методом химической циклизации ПАК. Термическая циклизация и высокотемпературный послециклизационный от-

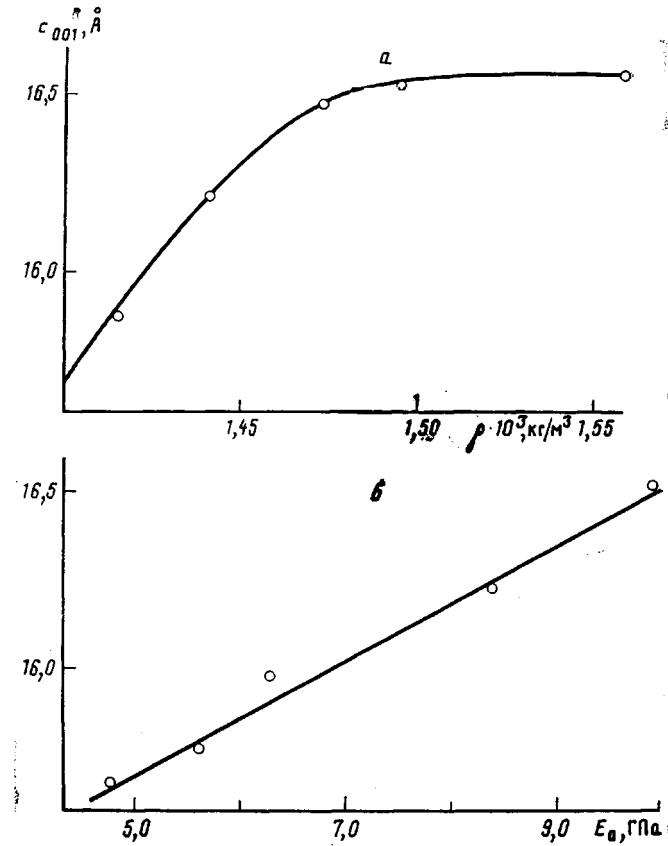


Рис. 3. Соотношение величин c_{001} — ρ (а) и c_{001} — E_0 (б) для невытянутых пленок ПМБ

жиг обеспечивают значительно более высокую степень упорядоченности полимера.

Сделанные выводы подтверждаются результатами измерений макроскопической плотности ρ и начального модуля упругости E_0 образцов ПМБ (рис. 3). Для невытянутых пленок ПМБ наблюдается монотонное увеличение ρ и E_0 с ростом c_{001} .

Особенности возникающей в ориентированных пленках ПМБ дифракции позволяют также предложить метод оценки степени упорядоченности этих полимеров, основанный на разделении вкладов трехмерной и одномерной компонент в интенсивность рассеяния на первой слоевой линии согласно выражению

$$K = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{\text{tp}}(\Psi) \sin \Psi d\Psi}{\int_0^{\pi/2} I_2(\Psi) \sin \Psi d\Psi},$$

где K — объемная доля истинно трехмерной фазы.

Выделение профиля трехмерной составляющей из суммарного профиля 001 можно провести, аппроксимируя крылья кривых азимутального распределения интенсивности $I(\Delta\Psi_n)$ или профиля распределения интенсивности рефлекса 001 вдоль слоевой линии $I = f[\delta(\Delta\theta)_n]$ по какому-либо закону, например Гауссовому. В качестве основного допущения принимали, что на выбранном начальном участке кривой интенсивность трехмерной дифракции близка к нулю и рассеяние полностью определя-

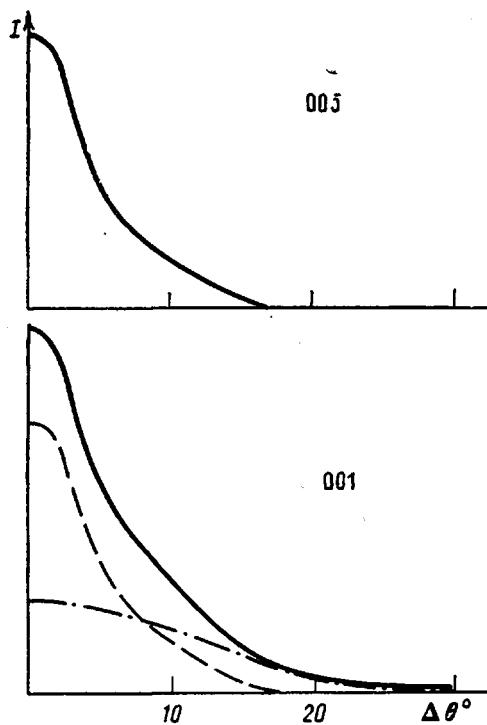


Рис. 4. Пример выделения трехмерной и одномерной составляющих из профиля распределения интенсивности рефлекса 001 вдоль слоевой линии $I = f[\delta(\Delta\theta)_{ih}]$

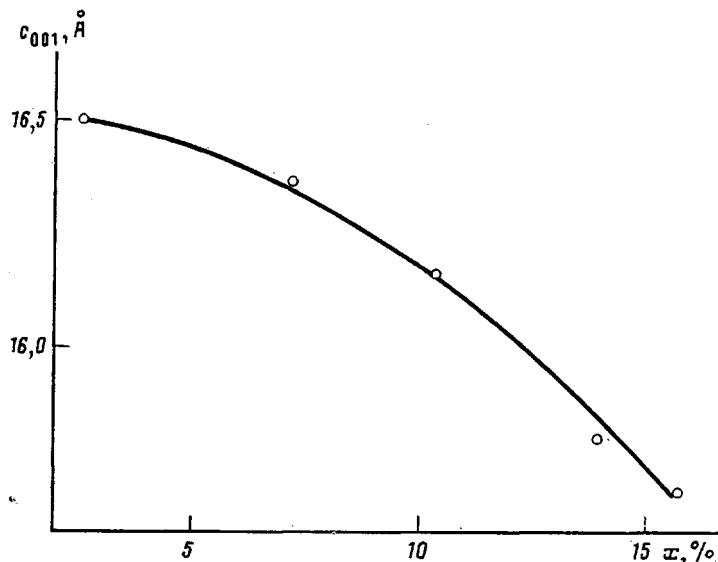


Рис. 5. Соотношение величин концентрации x изоимидных звеньев и периодов идентичности c_{001} для невытянутых пленок ПМБ

ется одномерной компонентой. Правильность выделения профиля трехмерной дифракции на первой слоевой линии контролировали, сопоставляя его параметры $\Delta\Psi_{ih}$ и $\delta(\Delta\theta)_{ih}$ с параметрами чисто трехмерных профилей 005 и 008. Пример разделения профилей $\delta(\Delta\theta)_{ih}$ приведен на рис. 4. Полученные значения объемной доли кристаллической фазы в пленках ПМБ-Т и ПМБ-Х (табл. 3) составляли 30 и 18% соответственно.

Представляло интерес исследовать причины снижения значений периода идентичности c_{001} в менее упорядоченных областях ПМБ. Очевидно, что подобные изменения, достигающие для невытянутых пленок ПМБ 0,84 Å (табл. 2), не могут быть связаны с изменением контурной длины повторяющегося звена полимера, как это предполагалось для образцов ПМ [3]. Можно предположить, что для пленок ПМБ снижение значений c_{001} обусловлено наличием в менее упорядоченных областях этого полимера дефектных звеньев меньшей длины, например звеньев изоимида, амидокислоты и т. п. Характерно, что наименьшие значения c_{001} зафиксированы для образцов ПМБ, полученных методом химической циклизации, который, как известно [8, 16], приводит к образованию существенных количеств изоимидных структур.

Для исследования влияния образующихся в процессе химической циклизации изоимидных звеньев нами был использован метод электронной спектроскопии. Эффективность данного метода для количественного определения малых концентраций изоимидных звеньев в ПИ различного строения ранее была показана в работе [8]. Там же был установлен характер хромофорной группы и тип электронного перехода, ответственного за поглощение полизоимидов в видимой области, и возможный вклад изоимидных структур в окраску полимидов.

В настоящей работе метод электронной спектроскопии был использован для количественного определения наличия изоимидных структур в пленках ПМБ, характеризующихся различными значениями c_{001} . Полученная зависимость приведена на рис. 5. Как видно, увеличение концентрации изоимидных звеньев приводит к монотонному падению значений c_{001} , что указывает на снижение степени надмолекулярной упорядоченности образцов ПМБ с большим количеством нарушений химической структуры макроцепей.

Отметим, что изоимидные звенья характеризуются существенно меньшей контурной длиной по сравнению с нормальными имидными структурами. Сосредоточенные в неупорядоченных областях и распределенные по цепи статистическим образом, такие дефектные звенья вызывают изменения наблюдаемых значений периода идентичности, подобно тому, как это происходит для сополимеров [14, 17]. Наличие изоимидных звеньев в пленках ПМБ нарушает боковую упорядоченность цепей, о чем свидетельствует интенсивное диффузное рассеяние в экваториальной области (рис. 2, a, б). Поперечный размер кристаллитов, рассчитанный по интегральной полуширине рефлексов 110 и 200, в исследованных нами пленках ПМБ не превышал 50 Å. Одномерная дифракция, происходящая на дефектных участках макроцепей, должна быстро спадать с ростом номера слоевой линии, что и наблюдается в действительности.

Необходимо отметить, что сделанные здесь выводы относительно влияния дефектов химического строения на надмолекулярную структуру пленок ПМБ распространяется и на образцы ПМ, для которых наблюдались аналогичные особенности дифракции на различных слоевых линиях. В то же время следует иметь в виду, что ПИ типа ПМ обладают большей способностью к изменению длины повторяющегося звена за счет искажения валентных углов и длин связей, которые играют роль физических дефектов. Таким образом, сопоставление двух типов ПИ показывает, что их надмолекулярная структура и механические свойства определяются наличием химических и физических дефектов в молекулярной цепи, количество которых зависит от метода и условий получения полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург Б. М., Волосатов В. Н., Магдалев Е. Т., Туйчиев Ш. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 900.
2. Isoda S., Shimada H., Koshi M., Kambe H. I. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 1293.
3. Russel T. P., Brown H. R., Grubb D. T. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 5. P. 1129.

4. Wellinghoff S. T., Ishida H., Koenig J. L., Baer B. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 834.
5. Wachsman E. D., Frank C. W. // Polymer. 1988. V. 29. № 7. P. 1191.
6. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
7. Gay E. P., Berr C. E. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 7. P. 1935.
8. Нурмухаметов Р. Н., Лихачев Д. Ю., Лавров С. В., Кардаш И. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 392.
9. Кардаш И. Е., Лихачев Д. Ю., Никитин Н. В., Ардашников А. Я., Козлова Н. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1747.
10. Лихачев Д. Ю., Аржаков М. С., Чваун С. Н., Синевич Е. А., Зубов Ю. А., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 723.
11. Эльмесов А. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1989. 23 с.
12. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
13. Чваун С. Н., Щирец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2428.
14. Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Лаврентьев В. К., Кривобоков В. В., Слизкоева В. П., Кохурникова Н. Д., Кудрявцев В. В., Лукашева Н. В., Денисов В. М., Смирнова В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1107.
15. Wallner L. C. // Monatsch. Chem. 1948. B. 79. S. 279.
16. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Зубков В. А., Якиманский А. В., Мелешко Т. М., Богорад Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2534.
17. Guttierres G. A., Chivers R. A., Blackwell J. // Polymer. 1983. V. 24. № 8. P. 937.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28.12.90

D. Yu. Likhachev, S. N. Chvalun, Yu. A. Zubov,
R. N. Nurmukhametov, I. Ye. Kardash

INFLUENCE OF DEFECTS OF THE CHEMICAL STRUCTURE ON MORPHOLOGY OF POLYIMIDE FILMS

S u m m a r y

Structure of poly(4,4'-diphenylene oxide)- and poly(4,4'-diphenylene)pyromellitimide films prepared by various methods has been studied by wide-angle X-ray analysis and electron spectroscopy methods. The observed difference in values of identity periods calculated from various 001 reflexes is easily explained with the aid of the heterophase model of the PI structure. This model includes two types of regions: the high-ordered crystalline domains and less ordered ones containing many chemical defects as isoimide and amidoacid units and others. The number of these defects and as a result the supermolecular structure and properties of the material depend on the chemical structure, method and conditions of synthesis of a polymer.