

УДК 541.64 : 539(199 + 2)

© 1992 г. И. С. Милевская, Н. В. Лукашева, Ю. Г. Баклагина

КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ И ФОРМИРОВАНИЕ
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИИМИДОВ

Рассмотрены особенности конформационной перестройки полииамидокислот в процессах их имидизации и структурной упаковки цепей полиимидов различного строения. В основу рассмотрения положены данные рентгеноструктурного анализа, конформационные и квантовохимические расчеты фрагментов полимерной цепи полиимидов.

Конформационная теория строения полимерных молекул, созданная М. В. Волькенштейном, многие годы является наиболее эффективным методом изучения полимеров различных классов [1]. Настоящая работа демонстрирует приложение ее к изучению строения полиимидов.

Ароматические полиимиды благодаря разнообразию химического строения дают возможность получать из них материалы различного целевого назначения. Физические свойства полимеров, их конформационное строение, способность к кристаллизации и формированию упорядоченной надмолекулярной структуры (НМС) определяются длиной жестких участков, наличием или отсутствием гибких сочленений и размещением их в диаминном или диангидридном остатках звена цепи.

Как известно, полиимиды получают двустадийным методом и элементы надмолекулярной организации закладываются на стадии форполимера [2, 3]. В таблице приведены химические формулы и условные названия полиимидов, о которых пойдет речь в настоящей работе. Конформации цепей стержневидных ароматических полиимидов I—III наиболее просты. Все связи, около которых возможны повороты соседних циклических участков, лежат на одной прямой. Поэтому при любых конформациях, определяемых только набором углов, характеризующих повороты циклических фрагментов, длина мономерного звена не меняется. Такие полиимиды легко кристаллизуются уже в процессе термической имидизации. Присутствие шарнирных группировок в мономерном звене полиимидов IV—VII приводит к некоторому разнообразию их конформационного строения. В конденсированном состоянии вследствие сильного стерического взаимодействия ароматических группировок преимуществом обладают вытянутые конформации.

Способность к образованию упорядоченной, кристаллической или мезоморфной структуры зависит от природы и места расположения в цепи шарнирных группировок. Данные о НМС полиимидов получают в основном из рентгеновских исследований порошков, неориентированных и высокоориентированных пленок и волокон. Для полиимидов количество рефлексов на дифракционной картине невелико и недостаточно для прямого расчета структуры. Существенную помощь оказывают полуэмпирические теорети-

Строение полимида

Полимер, №	Структурная формула
I	
II	
III	
IV	
V	
VI	
VII	

ческие расчеты конформационной энергии индивидуальных молекул и энергии их упаковки в кристаллической ячейке. Однако в ряде случаев задача усложняется тем, что экспериментальному периоду С вдоль оси молекулы соответствует ряд конформаций с близкими энергиями, а процедуру минимизации энергии упаковки в ячейке не удается провести совместно с процедурой оптимизации R-фактора из-за небольшого количества рефлексов на рентгенограммах. Для некоторых полимидов (VII), вследствие конформационной неоднородности и высокой дефектности упаковки, дифракционная картина особенно бедна. В этом случае энергетические расчеты становятся одним из основных критериев при выборе модели упаковки макропептидов. Дополнительные подтверждения правильности выбора могут быть получены другими физическими методами: ИК-спектроскопией, ЯМР и т. п.

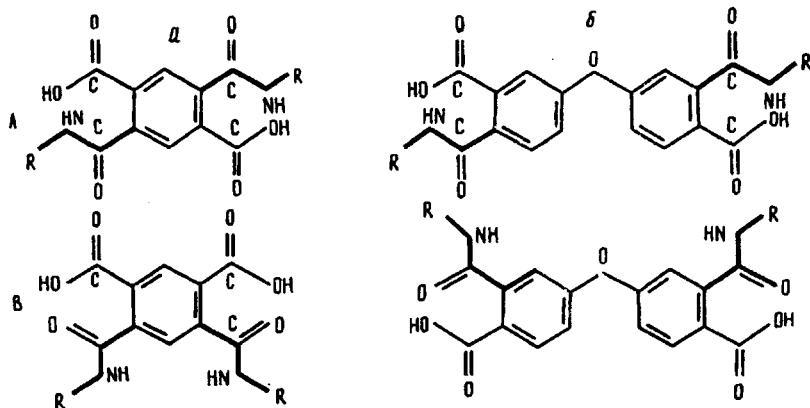


Рис. 1. Примеры качественно различных конформаций диангидридных остатков ПАК IV (а) и V (б). А и В — *пара*- и *мета*-изомеры соответственно, R — диаминный остаток

Конформационные перестройки в полиамидокислотах (ПАК) в процессе имидизации. Превращение ПАК в полиимид происходит вследствие реакции циклодегидратации (имидизации). Наиболее характерной особенностью этой реакции в твердой фазе является уменьшение скорости с ростом степени конверсии [4]. Это явление связано с различными причинами, в том числе с уменьшением молекулярной подвижности с ростом степени циклизации и одновременным удалением растворителя. Фрагменты цепи, содержащие амидокислотные группы, могут находиться в конформациях, в различной степени «удобных» для образования имидного цикла (рис. 1). Подробно конформационные ситуации в ПАК были рассмотрены теоретически [5]. Было показано, что для завершения конверсии ПАК в полиимид существенно, сколько фениленовых циклов, несущих амидные и карбоксильные группы, входят в цепь в *пара*- (рис. 1, случай А, а), а сколько в *мета*-изомерном положении (рис. 1, случай В, а). Объясняется это тем, что конформации указанных изомеров могут быть весьма различными по энергиям. Масштаб атомных перестроек, необходимых для осуществления имидизации, для них также различен. Для иллюстрации сказанного на рис. 1, а изображены две конформации, одна из которых максимально «удобна» для образования пиromеллитимидного цикла (А, а), а вторая неудобна (В, а). Случай *пара*-изомера (А, а) показывает, что есть конформации, в которых участки, вовлеченные в образование имидного цикла группы —NH— и —COOH— максимально приближены друг к другу. Случай *мета*-изомера (В, а) отвечает ситуации, когда для пространственного сближения тех же групп требуются конформационные перестройки цепей на больших участках. Аналогичный анализ был проведен для полиамидокислот с диангидридными остатками, имеющими шарнирные фрагменты: —O—, —S—CO₂—, —CH₂—. В этом случае циклизация не ведет к ужесточению (выпрямлению) цепей, однако встречаются ситуации, когда конформационный барьер может быть большим. Например, случай *мета*-присоединения обоих фениленовых циклов (рис. 1, случай В, б). Содержание в цепях *пара*- и *мета*-изомерных звеньев было определено по спектрам ПМР ¹³C растворов ПАК различного строения [6]. Показано, что оно колеблется в пределах 5—10% от средних значений 50 : 50.

В процессе термической имидизации многие полиимиды легко кристаллизуются. Было показано [7], что возникновению упорядоченной структуры полиимидов предшествует появление элементов порядка мезоморфного типа в ПАК, которые играют роль центров кристаллизации. Рентгеновские картины ПАК I и ПАК II, различающихся количеством фениленовых циклов

в мономерном звене, имеют четкие рефлексы и диффузное аморфное гало [7]. Положение первого рефлекса фиксируется в области $2\theta = 8^\circ$ для ПАК I и $2\theta = 6^\circ$ для ПАК II. Перераспределение интенсивности этих рефлексов у вытянутых образцов ПАК в область меридиана дает возможность рассчитать период идентичности вдоль полимерной цепи. Сопоставление размеров *пара*- и *мета*-изомерных звеньев с экспериментальным значением периода идентичности позволило заключить, что ПАК в конденсированном состоянии не следует рассматривать как состоящую из беспорядочно перепутанных клубков. Напротив, макроцепи на значительных участках выпрямлены и образуют агрегаты, в которых, однако, нет кристаллического порядка из-за статистического включения в цепь *пара*- и *мета*-звеньев. Кроме того, в пленках и волокнах ПАК возникают достаточно стабильные комплексы с некоторыми растворителями, такими, как ДМФА, DMAA и N-метилпирролидон, играющие важную роль в процессе конформационных перестроек при имидизации [8]. Показано, что *пара*-изомерные участки ПАК образуют сильные межмолекулярные H-связи, способствующие межмолекулярному упорядочению [9].

Упаковка цепей полиимидов в упорядоченных областях. Детальное исследование кристаллической структуры трех жесткоцепных гомологов (полиимидов I—III) было выполнено на ориентированных образцах [10]. После термической имидизации и высокотемпературного отжига ориентированных образцов возникает кристаллическая аксиальная текстура, ось которой совпадает с осью вытяжки. Рефлексы на рентгенограммах индицируются, если считать экваториальную решетку для этих трех полимеров прямоугольной с параметрами $a = 8,58$, $b = 5,48 \text{ \AA}$, $z = 2$. Период вдоль оси равен $12,3 \text{ \AA}$ для полимера I; $16,6 \text{ \AA}$ для II и $29,9 \text{ \AA}$ для III. Видно, что он возрастает в этом ряду каждый раз на $4,3 \text{ \AA}$, т. е. на длину одного фениленового цикла. Это значит, что полимерные цепи лежат строго вдоль оси С. Неизменность сечения элементарной ячейки свидетельствует о том, что молекулы всех трех полимеров имеют сходную упаковку в кристаллической ячейке.

Плоское и симметричное строение циклических фрагментов, входящих в мономерные звенья полимеров I—III, позволило предложить модель структуры их кристаллических областей. В этой модели пиromеллитимидные циклы, как более крупные, определяют поперечные размеры кристаллической ячейки. Постоянство этих размеров позволило предположить послойный характер укладки цепей, где диангидридные и диаминные остатки мономерных звеньев находятся в разных регулярно чередующихся слоях. Дальнейшее уточнение структуры и расчет структурных характеристик проводились в результате отбора наиболее вероятного варианта упаковки цепей по данным рентгеноструктурного анализа и поиска минимума свободной энергии решетки в квантовохимическом и атом-атомном приближении [10,11].

Было установлено, что действительно взаимная укладка цепей в упорядоченных областях вдоль оси С является послойной, содержащей диангидридные и диаминные фрагменты в параллельных плоскостях (рис. 2). При этом оказалось, что диангидридные фрагменты формируют слои паркетного типа (рис. 2, б) и вклад их взаимодействия в энергию решетки является наибольшим. Кристаллическая решетка такого диангидридного слоя, армирующая структуру полиимida, сохраняется вплоть до 500° . Чередующиеся с ними слои фениленовых циклов упакованы менее плотно. Независимое подтверждение преимущества послойной упаковки было получено при квантовохимическом расчете энергий разных вариантов упаковки цепей в кристаллической решетке полиимida II [12]. Продольные размеры диаминного и диангидридного фрагментов звена в этом случае близки. Поэтому при меньших поперечных размерах диаминного остатка более

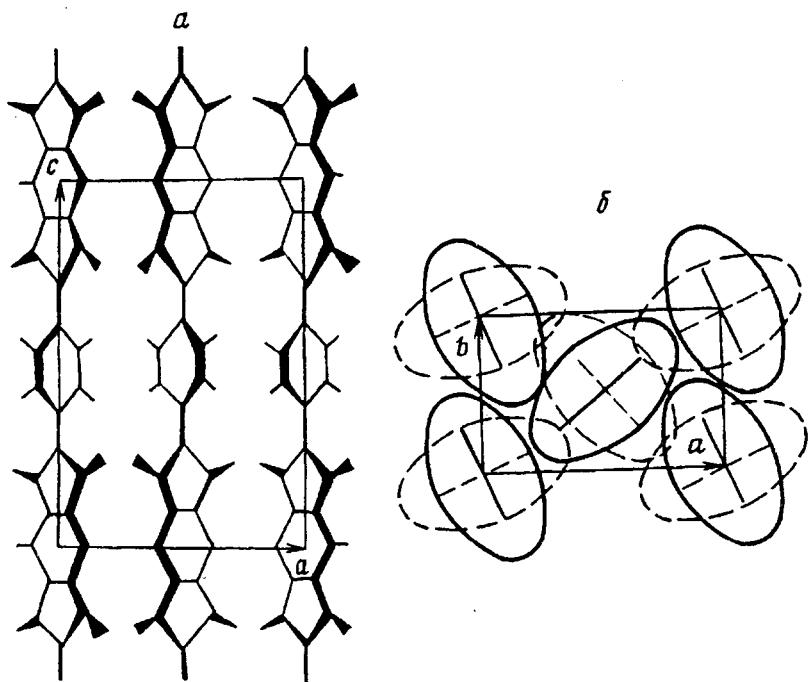


Рис. 2. Кристаллическая структура полимера I: проекции на плоскости ac (а) и ab (б)

плотную упаковку можно было надеяться получить при смещении в одном слое разнотипных фрагментов. Однако расчет не подтвердил этого предположения. Энергия смешанной укладки оказалась выше энергии послойной укладки. Следует отметить, что послойная упаковка, при которой соседние вдоль цепи циклические группировки повернуты друг относительно друга на значительный угол, делает невозможным проскальзывание отдельных цепей вдоль оси С. Такие межмолекулярные контакты носят название «замок-молния».

Наличие шарнирного (гибкого) сочленения в цепи полиимida увеличивает конформационное разнообразие состояний цепи. Одним из наиболее широко известных полиимидов, содержащих гибкое сочленение ($-\text{O}-$) в диаминном фрагменте, является полимер IV. В кристаллических областях скелет цепи ПМ является плоским зигзагом [13]. Конформационные различия (рис. 3) определяются различиями в углах разворота циклических фрагментов (пиромеллитимидных и фениленовых) из плоскости скелета цепи. Так, если фениленовые циклы, примыкающие к шарниру $-\text{O}-$, развернуты в противоположных направлениях, то реализуется набор так называемых «пропеллерных» конформаций (рис. 3,2). В случае поворота фениленовых циклов в одном направлении — реализуются «крышеобразные» конформации (рис. 3,1). Прямой рентгеноструктурный анализ ПМ очень труден вследствие бедности дифракционной картины и малых размеров упорядоченных областей (40 Å) [14].

В литературе описаны два варианта параметров кристаллической ячейки полимера IV [13, 15]. Ячейки различаются только размером поперечного сечения. Расчеты энергии упаковки молекул полимера IV с учетом конформационной энергии в таких ячейках для гранецентрированного и объемно центрированного способов размещения цепей в «пропеллерных» и «крышеобразных» конформациях показали возможность реализации целого ряда укладок [16]. Оказалось, что минимумы энергии упаковки цепей в «кры-

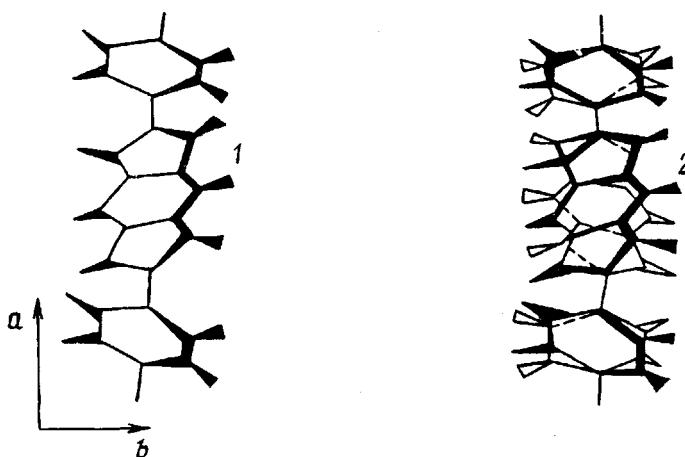
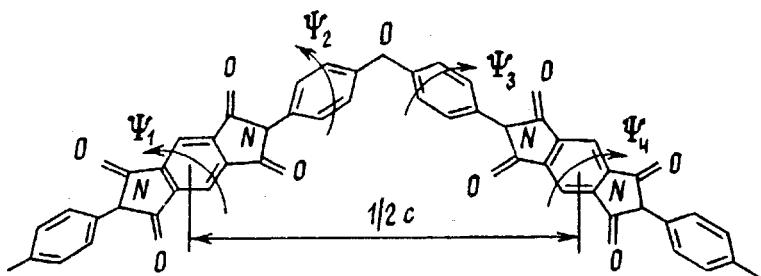


Рис. 3. Фрагмент молекулы полииамида IV (c — период вдоль цепи) и его проекции на плоскость ab : 1 — случай ($\psi_1 = \psi_4, \psi_2 = \psi_3$), 2 — случай ($\psi_1 = -\psi_4, \psi_2 = -\psi_3$)

шеобразных» конформациях (гранецентрированная укладка) перекрываются на карте конформационной энергии. Это означает, что можно перейти от одной укладки к другой лишь поворачивая соответствующим образом циклические группировки. Такие укладки могут существовать и даже переходить друг в друга в пределах одного кристаллита или слоя. При укладке цепей в «пропеллерной» конформации могут реализоваться только две структуры: зигзаг цепи лежит в плоскости ac ячейки и зигзаг цепи лежит в плоскости bc ячейки. Никаких промежуточных минимумов не оказалось и, следовательно, никакими конформационными перестройками преодолеть барьер между двумя минимумами нельзя. Это значит, что соответствующие конформации могут существовать одновременно, не переходя друг в друга, как различные полиморфные формы.

На рис. 4 показан общий вид модели упорядоченной структуры полимера IV; показано сечение ячейки ac . Эта модель построена на основании данных, полученных из расчетов энергии укладки цепей полимера IV, интенсивностей рентгеновского рассеяния и данных о размерах кристаллической ячейки. Вероятно, в реальных системах могут существовать любые энергетически допустимые варианты укладки. В зависимости от условий получения образцов или их обработки какие-либо из них получают преимущество. Может быть, именно многовариантность упаковки не позволяет до сих пор определить положения атомов в элементарной ячейке полимера IV.

На примере жесткоцепных полииамидов было показано, что диангидрид-

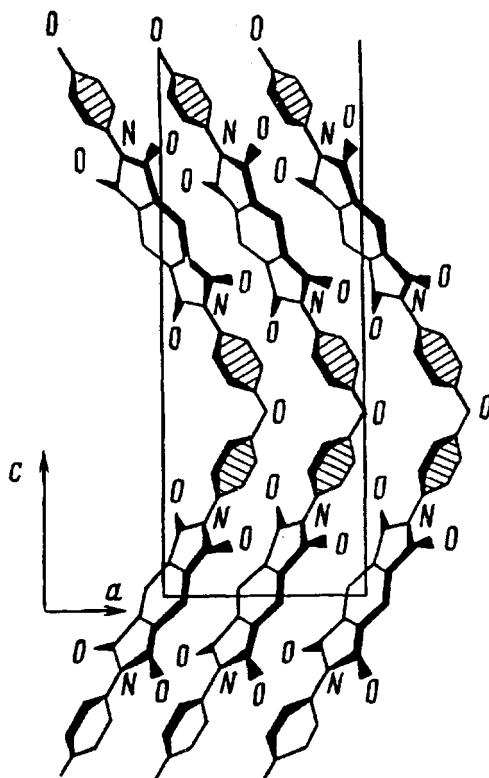


Рис. 4. Проекция на плоскость ac одного из вариантов взаимной укладки (в «крышеобразной» конформации) цепей полимера IV

ный остаток в большинстве случаев играет определяющую роль при формировании кристаллической структуры в процессе термической имидизации. Наличие в диангидриде шарнирного атома, группы или связи, около которых возможны повороты фталымидных циклов, заметно сказывается на свойствах полиимидов и их способности образовывать упорядоченную структуру. Для полимеров V—VII, у которых диангидридный фрагмент содержит шарнирные развязки, нарушающие его плоскостное строение, понижающие симметрию мономерного звена и приводящие к заметной конформационной свободе цепи, как правило, наблюдается достаточно бедная дифракционная картина. Анализ результатов конформационных и энергетических расчетов для этого класса полиимидов, а также вариантов упаковки макроцепей в упорядоченных областях (полимеры V и VII) позволил предложить модель надмолекулярного строения, соответствующую наблюданной дифракционной картине [17].

Согласно этой модели, наличие большого количества эквивалентных конформаций, не нарушающих вытянутую форму цепи, приводит к образованию однофазной системы с послойной укладкой диаминных и диангидридных фрагментов. Хотя конформации соседних цепей могут несколько различаться по значениям углов внутреннего вращения, их диангидридные и диаминные фрагменты, имеющие эллиптическое попечерное сечение, образуют, как и в ряду кристаллизующихся полиимидов, плотноупакованные слои. Результатом такого строения являются высокие плотности ($\rho = 1,47 \text{ г}/\text{см}^3$) и повышенная термическая стабильность образцов. Наличие на рентгенограммах таких полимеров двух-трех экваториальных рефлексов свидетельствует не только о высокой степени

порядка в расположении осей молекул, но и о формировании межмолекулярного порядка при упаковке фталимидных и фениленовых фрагментов в своих слоях.

Отсутствие заметных по интенсивности рефлексов, ответственных за трехмерный порядок, можно объяснить тем, что строгой корреляции во взаимной ориентации таких слоев вдоль оси С, как это должно быть в кристаллите, не наблюдается. Такая мезоморфная структура в процессе высокотемпературного отжига (выше 500°) переходит в частично кристаллическую, что позволяет определить кристаллические параметры решетки и провести расчет энергии решетки в атом-атомном приближении. Оптимизация параметров решетки мезоморфной и кристаллической ячеек в случае полимера VII позволила предложить наиболее вероятную, энергетически выгодную схему взаимной упаковки цепей. Расчеты показали, что самый глубокий минимум отвечает той конформации цепей, в которой фталимидные циклы лежат в одной плоскости, и при их упаковке в слое *ab* реализуется параллельно сдвиговая структура. Существуют и другие виды укладок для развернутых друг относительно друга фталимидных фрагментов, минимум энергии которых несколько выше.

Приведенные примеры расчетов структуры полиимидов показывают, как, основываясь на достаточно простых моделях, учитывающих конформационные особенности индивидуальной полимерной цепи, можно найти варианты упаковки цепей в кристаллической ячейке. Использование конформационных моделей значительно сокращает время вычислений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., 1959.
2. Синтез, структура и свойства полимеров//Под ред. Котона М. М., Л., 1989. С. 280.
3. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А.//Полиимиды — класс термостойких полимеров//Под ред. Бессонова М. И. Л., 1983. С. 338.
4. Цаповецкий М. И., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Котон М. М.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 6. С. 1503.
5. Милевская И. С., Лукашева Н. В., Ельяшевич А. М.//Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1302.
6. Денисов В. М., Светличный В. М., Гиндин В. А., Зубков В. А., Колыцов А. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В.//Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1498.
7. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П., Струнников А. Ю., Жукова Т. И. //Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1010.
8. Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Жукова Т. И., Даунгаузэр С. А., Степанов Н. Г., Булина Т. М., Котон М. М.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 4. С. 917.
9. Магомедова Н. С., Четкина Л. А., Бельский В. К., Сазанов Ю. Н., Даунгаузэр С. А., Шибаев А. А.//Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 1. С. 135.
10. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А.//Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1235.
11. Зубков В. А., Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г.//Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 12. С. 2706.
12. Зубков В. А., Милевская И. С.//Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 279.
13. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я., Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я.//Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 5. С. 1199.
14. Kochi M.//Handbook of Polymer Science and Technology. 1989. V. 2. P. 697.
15. Conte G., D'Illario L., Pavel N. V., Snamprogetti S.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 1553.

16. Лукашева Н. В., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г.//Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 426.
17. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Лукашева Н. В., Сидорович А. В., Кудрявцев В. В., Маричева Т. А., Котон М. М.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 6. С. 1397.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
16.01.92

I. S. Milevskaya, N. V. Lukasheva, Yu. G. Baklagina

**CONFORMATION OF MOLECULES AND FORMATION
OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE IN POLYIMIDES**

S u m m a r y

Features of the conformational rearrangement of polyamide acids in the course of their imidization and of the structural packing of chains of polyimides of various structure are analysed on the base of the X-ray analysis data, conformational and quantum-chemical calculations of fragments of polyimides chains.