

© 1992 г. Т. И. Гармонова, Ю. Г. Баклагина, В. Н. Артемьева,
В. К. Лаврентьев, Е. М. Некрасова, О. П. Шкурко, В. П. Боровик

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ
БЛОК-СОПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДОВ НА ОСНОВЕ
2,5-бис-(*n*-АМИНОФЕНИЛ)ПИРИМИДИНА
И 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА**

Исследована микроструктура сополипиромеллитимидов, полученных при термической имидизации сополиамидокислот с блоками различной жесткости. Методом динамического двойного лучепреломления показано, что сополиимиды, полученные химической и термической имидизацией полиамидокислот, отличаются от статистических гауссовых клубков и сохраняют блочную структуру. По данным рентгеноструктурного анализа, средняя величина блоков в сополиимидах сохраняется при переходе от полиамидокислот к полиимидам. Предложена надмолекулярная структура блок-сополимеров.

В литературе показано, что при термической имидизации механической смеси гомополиамидокислот вследствие обменных реакций между различными макромолекулами образуются блок-сополиимиды [1]. Известно также, что термическая имидизация специально полученных блок-полиамидокислот приводит к получению статистических сополиимидов [2]. Это дает основание полагать, что происходит уменьшение величины блока в процессе термической имидизации. Настоящая работа посвящена исследованию структуры сополиимидов, полученных при термической имидизации блок-сополиамидокислот на основе 2,5-бис-(*n*-аминофенил)пиримидина (АФП) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ), и сравнению величины блоков в ПИ и в исходной полиамидокислоте (ПАК).

Гомополиамидокислоты синтезировали по методике [3]. Синтез сополиамидокислот осуществляли добавлением пиромеллитового диангидрида (ПМ) ($T_{\text{пл}}=285-286^\circ$) к раствору смеси АФП ($T_{\text{пл}}=260^\circ$) и ДАДФЭ ($T_{\text{пл}}=189-190^\circ$) в ДМАА [4]. Термическую и химическую имидизацию гомополиамидокислот и сополиамидокислот осуществляли по методикам [3, 5]. Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов сополиимидов в 1%-ном олеуме измеряли в вискозиметре Оствальда со временем истечения растворителя 130 с. Для определения динамического двойного лучепреломления использовали визуальную установку и динамооптиметр из тefлона [6].

Ранее было показано, что при сополиконденсации АФП и ДАДФЭ (50 : 50) с ПМ образуются микроблочные сополиамидокислоты со средним количеством звеньев в блоках от 4 до 6. Растворы ПИ, полученные химической и термической имидизацией блок-сополиамидокислот, были исследованы методом динамического двойного лучепреломления. На рис. 1 представлены значения характеристических вязкостей $[\eta]$ и коэффициентов сдвига $[n]/[\eta]$ сополиимидов в зависимости от мольного содержания фрагментов АФП x_1 . Теоретическая кривая 1, рассчитанная для сополимера со статистическим чередованием звеньев по цепи, построена исходя из формулы аддитивности гибкостей компонентов $1/S_{\text{сп}} = x_1/S_1 + x_2/S_2$ (x_2 – мольное содержание фрагмента ДАДФЭ) и аддитивности анизотропий их мономерных звеньев $\Delta Q_{\text{сп}} = x_1 \Delta Q_1 + x_2 \Delta Q_2$ [6]. Число нормальных звеньев в статистическом сегменте для гибкого гомополиимида S_2 рассчитывали при условии незаторможенного вращения и величины валентного угла в ДАДФЭ $\phi=120^\circ$.

$$S = \frac{(1+\cos\theta)}{(1-\cos\theta)} \frac{1}{\cos^2(\theta/2)}, \quad \theta=180^\circ-\phi$$

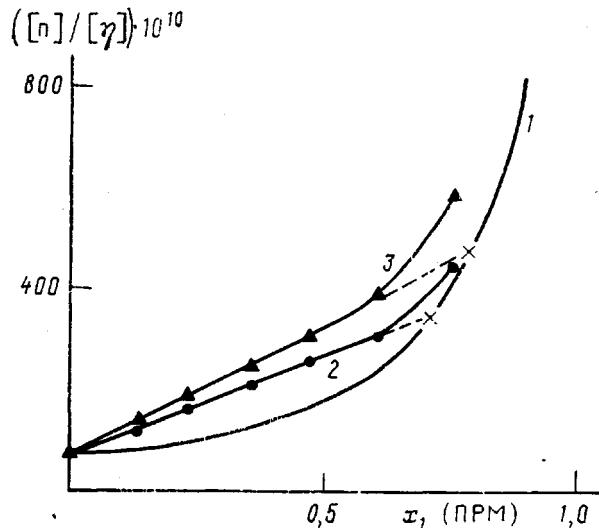


Рис. 1. Зависимость оптических коэффициентов сдвига $[n]/[\eta]$ от состава сополиимидов ПМ – АФП/ДАДФЭ, полученных термической (2) и химической (3) имидизацией соответствующих блок-сополипамидаокислот. Кривая 1 рассчитана для статистического сополиимида

Для сополиимида ПМ – АФП/ДАДФЭ получили $S_2=4$; $S_1=80$ найдено в работе [7]. На основании значений $[n]/[\eta]$ и S для гибкого гомополиимида рассчитана оптическая анизотропия мономерного звена по формуле $[n]/[\eta]=B(\alpha_1-\alpha_2)=BS\Delta Q$ [6], где B – оптический коэффициент, равный в нашем случае $0,787 \cdot 10^{14}$, $(\alpha_1-\alpha_2)$ – анизотропия статистического сегмента. Полученное значение ΔQ_2 для гибкого ПИ в пределах погрешностей можно считать равным $\Delta Q_2=220 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Для жесткого компонента $\Delta Q_1=(\beta_L)\lambda_1=460 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Здесь $(\beta_L)_1$ – оптическая анизотропия единицы длины жесткого ПИ, равная $22 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ [7], а длина мономерного звена $\lambda_1=21 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Экспериментальные точки на рис. 1 дают плавные кривые при случайных значениях $[\eta]$, что указывает на отсутствие механических смесей гомополиимидов. Построенная кривая 1 лежит ниже экспериментальных значений $[n]/[\eta]$ как для химического (кривая 3), так и для термического сополиимида (кривая 2). Это указывает на то, что сополиимиды ПМ – АФП/ДАДФЭ отличаются от статистических гауссовых клубков. Ниже представлены характеристические вязкости сополиимидов, полученных по методике [5].

$x_1, \%$	0	12	22	36	46	55	74
$[\eta]$, дл/г	1,45	3,80	2,50	3,30	4,00	5,50	3,60

Экспериментальные величины $[n]/[\eta]$ приближаются к теоретическим кривым только при высоких содержаниях жесткого фрагмента в сополиимиде $x_1 \geq 0,75$. Исходя из природы гибкости статистического сополимера, в котором один фрагмент имеет в десятки раз большую жесткость, чем другой, очевидно, что при высоком содержании жесткого фрагмента ($x_1 \geq 0,75$) величина $[n]/[\eta]$ будет мало чувствительна к размерам жестких блоков, поскольку сегмент создается на 90% за счет звеньев гибкого компонента. Так, при $x_1=0,75$ безразлично, как расположены четыре звена ПМ – ДАДФЭ по отношению к 12 звеньям ПМ – АФП. Но если $x_1=0,25$, то наличие даже триад жесткого компонента приведет к отличию структуры от статистической. В этом случае цепь будет совокупностью

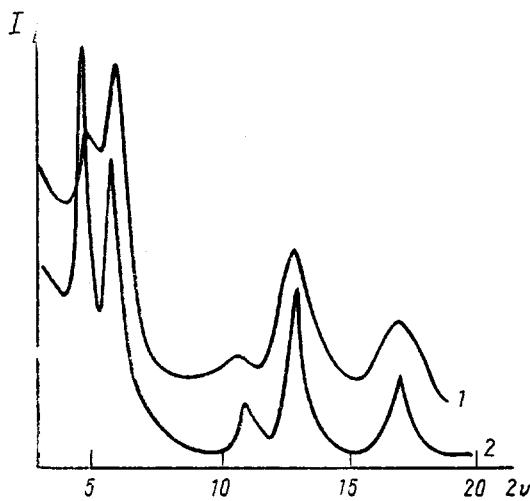


Рис. 2. Дифрактограммы ориентированных пленок сополиимидов, полученных термической имидизацией блок-сополиамидокислот ПМ – АФП/ДАДФЭ (50 : 50) (1) и механических смесей гомополиамидокислот ПМ – АФП и ПМ – ДАДФЭ (50 : 50) (2) в направлении осей вытяжки (меридиональная область)

сегментов двух видов: гибкого ПИ ($x_1=0$) и сегментов статистического сополиимида с x_1 от 0,5 до 0,75. Таким образом, оптическую анизотропию микроблочного сополимера для $x_1 \leq 0,5$ в первом приближении можно моделировать гауссовой цепью, содержащей сегменты двух сортов: гибкого компонента и статистического сополимера с содержанием жесткого фрагмента, значительно превышающим среднее содержание АФП во всей цепи.

Средняя оптическая анизотропия ($\gamma_1 - \gamma_2$) для такой цепи в равновесном состоянии в направлении наибольшей вытянутости равна [6]

$$\overline{(\gamma_1 - \gamma_2)}_{\text{ср}} = \frac{3}{5} \frac{\bar{h}^2}{L} [(\alpha_1 - \alpha_2)n_1 + (\alpha_1 - \alpha_2)n_2] \quad (1)$$

Здесь \bar{h}^2 – среднеквадратичное расстояние между концами цепи, L – контурная длина цепи, n – число сегментов. Используем соотношения $\bar{h}^2 = n_1 A_1^2 + n_2 A_2^2$ и $L = n_1 A_1 + n_2 A_2$, где A – длина сегмента Куна. Вводя массовые доли сегментов ω и принимая единую массу единицы длины цепи, т. е. $\omega_1 = n_1 A_1 / (n_1 A_1 + n_2 A_2)$, получим

$$\overline{(\gamma_1 - \gamma_2)}_{\text{ср}} = \left[\frac{(\beta_L)_1}{(\beta_L)_2} \omega_1 + \omega_2 \right] \left[\frac{(\beta_L)_1}{(\beta_L)_2} (\alpha_1 - \alpha_2) \omega_1 + (\alpha_1 - \alpha_2) \omega_2 \right] \quad (2)$$

Из формулы (2) видно, что в основе анизотропии такого сополимера лежит аддитивность анизотропий составляющих его сегментов, пропорциональная их массовымолям. Отличие отношения $(\beta_L)_1 / (\beta_L)_2$ от единицы вносит некоторые поправки в непосредственную аддитивность. Рассматриваемые фрагменты ПИ имеют практически равные значения массы на единицу длины: $M_L = M_0 / \lambda$; отношение $(\beta_L)_1 / (\beta_L)_2$ составляет 1,5–1,6, что характерно для перехода от жесткой структуры к гибкой в химически идентичных цепях [6]; отношение $\frac{(M_0)_1}{(M_0)_2} = 1,21$.

Экспериментальные точки на рис. 1 для $x_1 \leq 0,6$ хорошо ложатся на прямые, продолжение которых до пересечения с кривой 1 дает нам зна-

чения $[n]/[\eta]$, соответствующие второму сополимерному сегменту. Значения x_1 для этого сегмента получаются равными 0,75 и 0,80 соответственно для термически и химически имидизованного сополиимида. Расчеты по формуле (2) при этом дают хорошее совпадение с экспериментом для $x_1 \leq 0,5$.

Полученные средние величины x_1 для сополимерных сегментов, как уже отмечалось выше, не позволяют непосредственно судить о размерах блока жесткого фрагмента. Рассмотренный пример сополимерного сегмента с $x_1=0,75$, полученного методом термической имидизации ПМ – АФП/ДАДФЭ, показывает, что блоки могут содержать от 3 до 9 мономерных единиц жесткого фрагмента, т. е. среднее количество звеньев жесткого блока будет равно четырем-пяти.

Проведен рентгеноструктурный анализ полученных сополиимидов. Анализируя меридиональную область дифрактограмм (рис. 2) полученных от ориентированных пленок сополиимидов ПМ – АФП/ДАДФЭ различного состава [4], можно сделать вывод о том, что в этой системе формируется микроблочная структура цепи. Видно, что дифракционные кривые 1 и 2, полученные соответственно от образцов сополиимидов ПМ – АФП/ДАДФЭ и термически имидизованных механических смесей ПАК ПМ – АФП и ПМ – ДАДФЭ, практически идентичны. Так как каждый рефлекс на этих кривых связан с периодом идентичности гомополимеров ПМ – АФП или ПМ – ДАДФЭ, появляется возможность по его полуширине определить продольные размеры соответствующих микроблоков, которые можно оценить средней величиной в пять-шесть звеньев. Жесткие блоки ПМ – АФП формируют упорядоченные структуры уже на стадии ПАК, продольный размер L которых после имидизации и отжига до 300–370° достигает 100–120 Å. Анализ экваториальной области рентгенограмм полимеров в процессе термообработки указывает на то, что процесс межмолекулярной упаковки происходит в две стадии: до 370° в основном укладываются жесткие блоки с АФП, а при достижении 500° формируются упорядоченные области фрагментов ПМ – ДАДФЭ.

На основании структурных изменений, происходящих в пленках сополиимидов ПМ – АФП/ДАДФЭ различного состава и при различных режимах термообработки, можно оценить средний размер микроблоков и предложить модель надмолекулярной упорядоченности цепей (рис. 3). Инициатором межмолекулярной укладки являются жесткие блоки АФП, образованные пятью-шестью мономерными звеньями (при равномольном отношении АФП/ДАДФЭ). В этих областях возникает плотная упаковка цепей, аналогичная той, которая ранее была определена для гомополимеров ПМ – АФП. Блоки ПМ – ДАДФЭ, обладающие шарнирным атомом кислорода в диаминной составляющей, в предполагаемой модели играют роль гибких связок и содержат также пять-шесть мономерных звеньев ($L=120$ Å).

Сочетание в сополимерной цепи фрагментов ПМ – АФП и ПМ – ДАДФЭ близкой химической природы, а также сопозмеримых в геометрическом и структурном плане, формирует единую надмолекулярную организацию, в которой переход цепи из блока ПМ – АФП в блок ПМ – ДАДФЭ не приводит к заметным изменениям параметров решетки и к разрыву цепей в таких дефектных переходных зонах.

Анализ экваториальной области рентгенограмм образцов сополиимидов, приготовленных термической имидизацией блок-сополиамидокислот и механических смесей гомополиамидокислот ПМ – АФП и ПМ – ДАДФЭ, при прогревании до 370° показывает, что наличие четких рефлексов с $\alpha=4,6$ и 3,5 Å у обеих систем связано с возникновением кристаллической упаковки цепей блоков ПМ – АФП в направлении, перпендикулярном оси цепи. Однако большая диффузность этих рефлексов по срав-

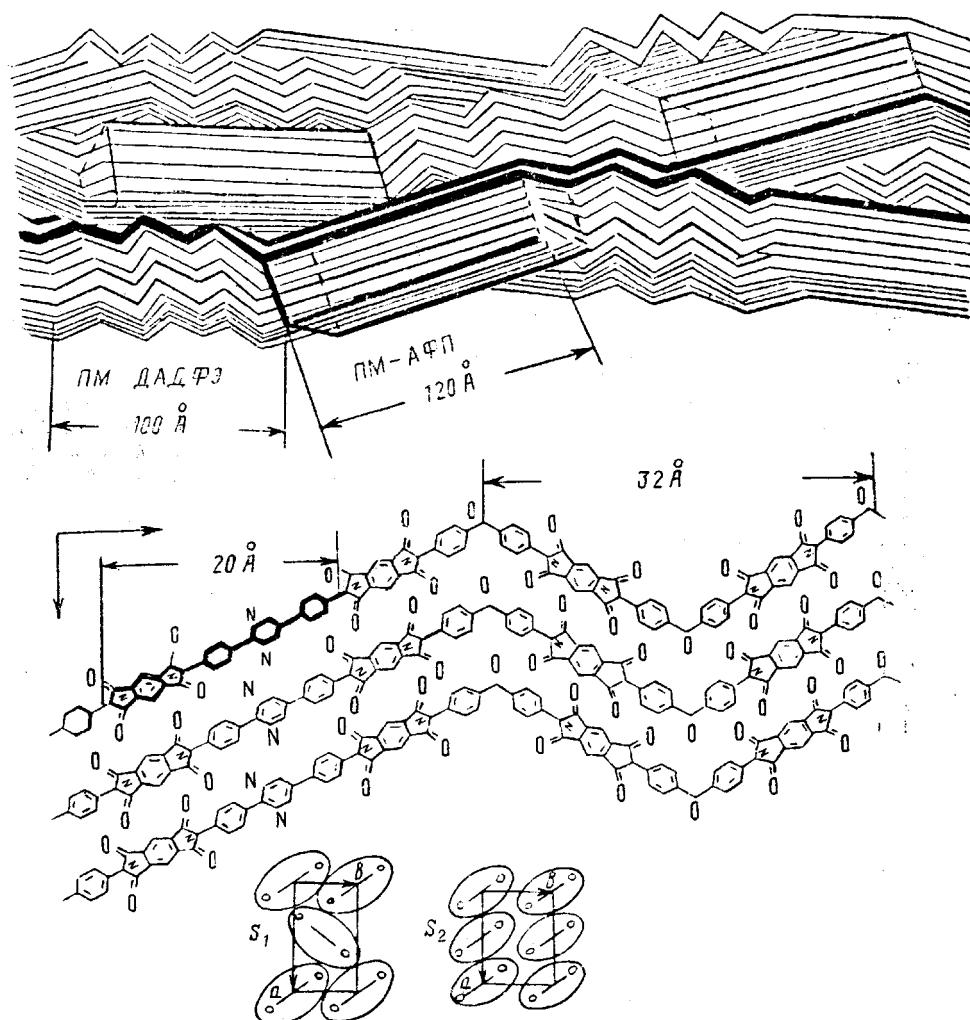


Рис. 3. Модели молекулярной и надмолекулярной структур блок-сополиимида ПМ – АФП/ДАДФЭ. S_1 и S_2 – поперечные сечения, приходящиеся на одну молекулу ПМ – АФП ($S_1=24 \text{ \AA}$) и ПМ – ДАДФЭ ($S_2=25 \text{ \AA}^2$) в кристаллической решетке

нению с гомополимером ПМ – АФП является результатом формирования в сополимерах кристаллитов гораздо меньшего поперечного сечения, чем у последнего. Аналогичные выводы были получены при исследовании неориентированных пленок этих систем (сополиимидов, ПИ механических смесей и гомополиимида ПМ – АФП). Показано, что в пленке возникает плоскостная структура. Анализ дифракционных картин, полученных при перпендикулярном и параллельном положениях плоскости образца относительно падающего луча, позволил сделать вывод о преимущественном расположении осей макроцепи сополиимидов и ПИ механических смесей в плоскости образца. Оказалось, что ориентирующее действие подложки, способствующее организации плоскостной текстуры в случае жесткоцепных полимеров, играет важную роль и в случае сополимера. При этом в плоскости пленки ориентируются не только микроблоки ПМ – АФП, но и микроблоки мезоморфного строения ПМ – ДАДФЭ. Этот факт играет

важную роль в формировании в пленках хороших прочностных и модульных характеристик.

Таким образом, можно считать доказанным методами динамического двойного лучепреломления и рентгеноструктурного анализа, что при термической имидизации блок-сополипримеллитамидокислот на основе АФП и ДАДФЭ не только сохраняется микроблочность полимерной цепи, но и практически не изменяется размер блоков.

Авторы благодарят В. В. Кудрявцева за обсуждение результатов работы.

Список литературы

1. Смирнова В. Е., Гармонова Т. И., Баклагина Ю. Г., Бессонов М. И., Жукова Т. И., Котон М. М., Мелешко Т. А., Склизкова В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1954.
2. Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Нагиев З. М., Коршак В. В., Урман Я. Г., Райниш Г., Рафлер Т. // Acta Polymérica. 1982. В. 33. S. 2.
3. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Беденский Б. Г., Колегов В. И. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 287.
4. Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Лаврентьев В. К., Кривобоков В. В., Склизкова В. П., Кожурникова Н. Д., Кудрявцев В. В., Лукашева Н. В., Денисов В. М., Смирнова В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1107.
5. Котон М. М., Мелешко Т. К., Кудрявцев В. В., Нечаев П. П., Камзолкина Е. В., Богорад Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 715.
6. Цветков В. Н. Жесткокепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 281, 198, 228.
7. Гармонова Т. И., Артемьевна В. Н., Некрасова Е. М., Мелешко Т. К., Склизкова В. П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 958.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
05.05.91

Институт органической химии
СО АН СССР, Новосибирск

УДК 541.64:547.213.4

© 1992 г. А. В. Якиманский, Б. Л. Ерусалимский

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИНИЦИATOROV C_nH₅Li, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ СТРУКТУРОЙ БУТИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Методом МПДП охарактеризованы пространственная и электронная структуры *n*-, *втор*-, *трет*- и изобутиллития. Полученные результаты обсуждены с точки зрения зависимости относительной активности мономерных форм этих инициаторов от структуры бутильной группы.

Квантово-химическое изучение бутиллитиевых инициаторов ограничивается работой [1], выполненной в приближении метода ППДП/2. Ее целью был поиск корреляции между экспериментальными данными, отражающими инициирующую активность *n*-, *втор*-, *трет*- и изобутиллития (I, II, III и IV соответственно) и распределением электронной плотности в этих соединениях. Ряды активности, отвечающие результатам, полученным тем и другим путем, не оказались тождественными, по-видимому, по двум причинам. Одна из них — зависимость активности реальных инициаторов (RLi)_n от их способности к диссоциации на мономерные формы, которая определяется структурой заместителя R. Вторая — недостаточная строгость метода ППДП/2. Для выяснения роли последнего обстоятель-