

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 5, с. 725–733

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВОГО ЖЕСТКОЦЕПНОГО ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ 4-(4'-АМИНОФЕНИЛ)ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

© 2000 г. Г. И. Носова*, И. В. Гофман*, Ю. Г. Баклагина*, Е. Р. Кофанов**,
К. Л. Овчинников**, Л. В. Колобов**, В. В. Кудрявцев*

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**** Ярославский государственный технический университет
150023 Ярославль, Московский пр., 88**

Поступила в редакцию 05.07.99 г.

Принята в печать 10.11.99 г.

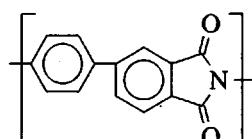
Исходя из 4-(4'-аминофенил)фталевой кислоты получен новый ПИ – поли(*n*-фенилен)фталимид, не содержащий в элементарном звене шарнирных (мостиковых) гетероатомов или групп. С использованием методов РСА, денситометрии и конформационных расчетов показана мезоморфная структура пленок полученного ПИ, обладающая высокой однородностью. Проведено сравнение структурных характеристик нового полимера и ряда известных симметричных бесшарнирных ПИ. Результаты структурных исследований полностью совпадают с выводами, сделанными при изучении физико-механических свойств пленок поли(*n*-фенилен)фталимида.

Ранее нами было показано [1–6], что амино-арилфталевые кислоты, содержащие шарнирные гетероатомы O или группы CO, являются перспективными мономерами для синтеза ароматических ПИ и полiamидоимидов с улучшенной перерабатываемостью.

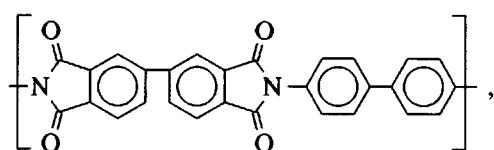
В отличие от известных ПИ, получаемых на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов [7], эти полимеры построены из несимметричных элементарных звеньев. Наличие таких звеньев в полимерных цепях приводит не только к улучшению их перерабатываемости, но в ряде случаев, в силу цвиттер-ионной структуры аминоарилфталевых кислот, позволяет использовать для получения ПИ высокотемпературную поликонденсацию мономеров без выделения промежуточных преполимеров [4, 8].

ПИ, полученные из мостиковых аминоарил-фталевых кислот, обладают высокими тепло- и термостойкостью в сочетании с высокой прочностью и деформируемостью, что позволяет им по комплексу свойств составить конкуренцию известному полипиромеллитиду ПМ [7]. В разви-

тие работ [1–6] нам представлялось интересным синтезировать новый ПИ – поли(*n*-фенилен)фталимид (ПФФИ).



на основе 4-(4'-аминофенил)фталевой кислоты (**АФК**) и сравнить свойства и структуру пленок этого полимера с характеристиками известных термостойких симметричных ПИ, в частности пленок полимера на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты (**ДФ**) и бензидина (**Б**) – полиимила **ДФ-Б**.



Свойства пленок ПФФИ и ДФ-Б

Полимер	E , ГПа	σ_b , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	ρ , г/см ³	k
ПФФИ	4.15 ± 0.04	175 ± 3	310 ± 4	58 ± 3	1.402	0.716
ДФ-Б	8.0–9.0	280–300	340–400	15–18	1.403	0.717

элементарное звено которого состоит из тех же групп атомов, что и ПФФИ – фталимидных и *n*-фениленовых.

Напомним, что обладающие мезоморфной структурой пленки ДФ-Б, как и легко кристаллизующиеся ПИ на основе пиromеллитового диангидрида (диангидрида ПМ) и бесшарнирных диаминов, характеризуются наивысшей для органических полимеров термостойкостью: температуры потери 5% массы t_5 в ходе нагревания в самогенерируемой атмосфере для этих ПИ составляют 580–590°C. Однако деформируемость пленок ПИ ряда ДФ весьма низка, а пленки жесткоцепных ПИ ряда ПМ чаще всего вообще хрупки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ПФФИ получали по двустадийному методу. Использовали АФК, полученную восстановлением 4-(4'-нитрофенил)фталевой кислоты [9] по методу [10]. На первой стадии синтеза проводили гомополиконденсацию АФК по методу [5] в растворе в N-метилпирролидоне (МП) при 80–60°C с использованием каталитической композиции трифенилfosфит-пиридин в объемном соотношении 1 : 3. Мольное отношение АФК : трифенилfosфит = 1 : 1. По достижении характеристической вязкости полимера $[\eta] = 1.5\text{--}1.8$ дL/g (МП, 20°C) нагревание прекращали, образовавшуюся полiamидокислоту высаживали в спирт, промывали спиртом и высушивали в вакууме при 50°C. Из полученного полимера готовили растворы в DMAA или МП концентрации 15 мас. %. Пленки, отлитые из растворов, сушили затем до постоянной массы при 60°C. Циклизацию форполимера проводили путем ступенчатого нагревания пленок до 350°C. Таким методом готовили пленки ПФФИ толщиной 40–60 мкм.

Механические испытания осуществляли на образцах пленок в виде полос с размерами рабочей части 2 × 20 мм с помощью универсальной установки для механических испытаний UTS 10 (фирма "UTStestsysteme", Германия). В процессе испытаний определяли модуль упругости E , предел вынужденной высокоэластичности σ_b , разрывную прочность σ_p и деформацию до разрыва ϵ_p . Термо-

механические характеристики получали с помощью установки УМИВ-3 ("Точприбор", Иваново).

Рентгеновские исследования пленок выполняли на дифрактометре ДРОН-2 и камере РКВ-86; использовали CuK_{α} -излучение, фильтрованное никелем. Измерения проводили на образцах, представляющих собой стопку из 12–15 слоев пленок.

Денситометрические измерения осуществляли флотационным методом в смесях CCl_4 с толуолом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические характеристики пленок ПФФИ приведены в таблице в сопоставлении со свойствами пленок полиимида ДФ-Б.

Как видно, приведенное сочетание механических свойств является не вполне тривиальным для пленки ПИ, не содержащего мостиковых гетероатомов или групп атомов. По строению элементарного звена ПФФИ должен быть отнесен к наиболее "жестким" представителям группы Б известной классификации ПИ [7]. Для пленок этих ПИ характерны значения E в диапазоне 6–9 ГПа, σ_b на уровне 220–300 ГПа и ϵ_p не выше 20%. Можно с уверенностью утверждать, что своеобразные механические свойства пленок ПФФИ отражают определенные особенности структурной организации этого материала.

Сопоставляя механические свойства пленок двух приведенных полимеров (таблица), следует прежде всего отметить пониженное значение модуля Юнга, наблюдаемое на ПФФИ – оно в 2 раза ниже, чем на пленках ДФ-Б. Эта характеристика отражает состояние системы межмолекулярных связей в полимере. Имея в виду тот факт, что в сравниваемых ПИ, построенных из одинаковых фрагментов, межмолекулярные связи качественно одинаковы, можно заключить, что в ПФФИ плотность этих связей (концентрация их на единицу длины полимерной цепи) существенно понижена. Об этом же свидетельствует и низкое значение σ_b пленок изучаемого ПИ. Данные факты указывают на реализацию в ПФФИ менее совершенной, по сравнению с ДФ-Б, упаковки макрочепей, т.е. на пониженную степень упорядоченности.

сти надмолекулярной структуры полимера. Для проверки этого предположения определена плотность пленок ПФФИ: она составляет 1.4019 г/см³. Затем, исходя из экспериментальной плотности материала ρ и расчетного значения ван-дер-ваальсова объема элементарного звена $\sum n_i \delta V_i$ [11] ПФФИ, определен коэффициент молекулярной упаковки k , однозначно характеризующий среднюю степень упорядоченности структуры полимера [12]

$$k = \frac{V_{\text{собств}}}{V_{\text{эксп}}} = \frac{\rho N \sum n_i \delta V_i}{M},$$

где $V_{\text{собств}}$ и $V_{\text{эксп}}$ – ван-дер-ваальсов и экспериментально определенный объем моля вещества соответственно, N – число Авогадро, M – молекулярная масса элементарного звена полимера.

Значение k оказалось равным 0.716. Если учесть, что для полностью аморфных полимеров $k = 0.683$, а для полностью кристаллических – 0.750–0.760, то видно, что по величине плотности упаковки ПФФИ находится как раз посередине между аморфными и кристаллическими полимерами.

Величина k характеризует лишь среднюю плотность упаковки макроцепей в образце, т.е. значению $k = 0.716$ могут соответствовать как гетерогенная структура, состоящая из кристаллических областей, разделенных аморфными прослойками, так и однородная надмолекулярная организация полимера мезоморфного типа. Однако чрезвычайно высокая для ПИ группы Б величина разрывной деформации ПФФИ свидетельствует в пользу однородности структуры полимера. Только в этом случае обеспечивается отсутствие в материале локальных внутренних напряжений – причины низких деформационно-прочных свойств. Очевидно, своеобразное строение повторяющегося звена ПФФИ препятствует образованию кристаллитов в пленках этого ПИ, в результате чего реализуется однородно упорядоченная структура.

Определенные заключения о конформационном состоянии макроцепей можно сделать, анализируя вид диаграмм растяжения ПФФИ (рис. 1) в области вынужденно-высокоэластической деформации. Так, для ПИ с предельно вытянутой конформацией макроцепей характерен линейный вид зависимости $\sigma = f(\epsilon)$ на участке диаграммы растяжения от области перехода к высокоэластической деформации до разрушения образца. Именно такой характер носят диаграммы растяжения пленок всех ПИ на основе диангидрида ДФ

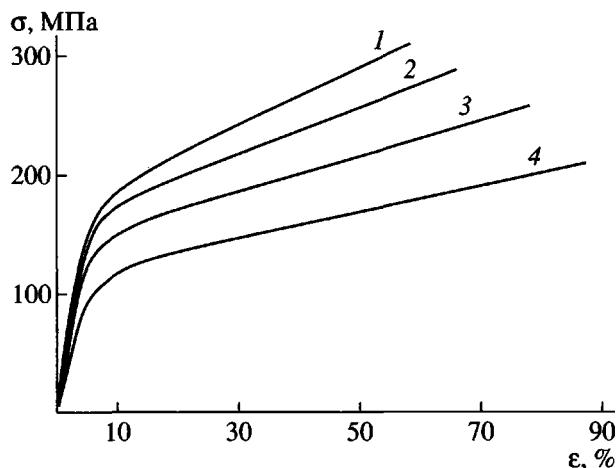


Рис. 1. Диаграммы растяжения пленки ПФФИ при 20 (1), 100 (2), 200 (3) и 300°C (4).

и бесшарнирных диаминов, в то время как для истинно гибкоцепных ПИ с нераспрямленными макроцепями характерны диаграммы растяжения либо S-образной формы, либо с “зубом пластичности”. Как видно из рис. 1, характер диаграммы растяжения пленки ПФФИ отвечает вытянутой конформации макроцепей. Под словом “вытянутая” мы понимаем реально достижимую для ПФФИ распрямленность цепи, а не полностью стержнеобразную (rodlike) конформацию. Последняя не может реализоваться в пленках ПФФИ в силу влияния таких факторов, как наличие изгибов в элементарных звеньях и возможность поворотов вокруг одинарных связей. Этим конформационным своеобразием и обусловлена возможность реализации в пленках ПФФИ однородной мезоморфной структуры, являющейся залогом высокой деформируемости таких пленок.

Для прямого подтверждения описанных выше наблюдений было проведено исследование неориентированных и одноосно ориентированных пленок ПФФИ методами РСА.

На рентгеновской дифракционной картине от неориентированных пленочных образцов ПФФИ, прогретых до 350°C, наблюдается несколько четких рефлексов, положение которых было уточнено и идентифицировано при анализе рентгеновских картин, полученных от пленок, предварительно вытянутых в 1.3–1.5 раза. На рис. 2, кроме дифрактограмм меридиональной (рис. 2а) и экваториальной (рис. 2б) областей рассеяния, приведены схемы рентгенограмм, полученных от ориентированных образцов ПФФИ и ДФ-Б (рис. 2в). Видно, что на рентгенограмме ПФФИ присутствуют меридиональные рефлексы, обозначенные на дифракционных картинах цифрами 1, 2 и 3, с меж-

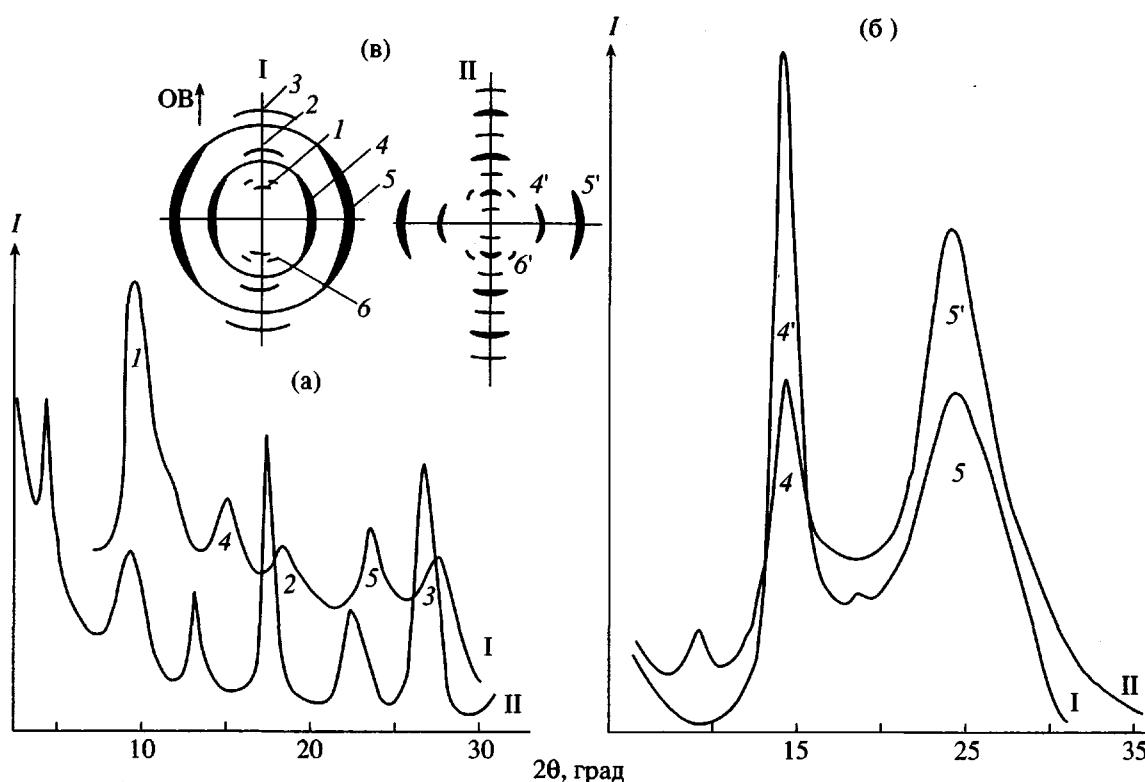


Рис. 2. Рентгеновские дифракционные картины меридиональной (а) и экваториальной (б) областей рассеяния, а также схемы расположения рефлексов на рентгенограммах (в), полученных от ориентированных пленок ПФФИ (I) и ДФ-Б (II). Пояснения в тексте.

плоскостными расстояниями $d_1 = 0.94$, $d_2 = 0.48$ и $d_3 = 0.33$ нм, которые указывают на существование дальнего порядка вдоль оси вытяжки (OB). Систематическое отсутствие рефлексов $00l$ с нечетными значениями l ($l = 2n + 1$) позволило предположить, что конформация макроцепей в направлении вытяжки обладает винтовой осью второго порядка (2_1). Действительно, конформационные расчеты, проведенные с использованием пакета программ Alchemy III, показали, что экспериментальное значение периода идентичности вдоль полимерной цепи $c = 1.96 \pm 0.02$ нм соответствует размерам двух мономерных единиц, связанных осью 2_1 . Теоретическое значение этого периода для плоской конформационной структуры $c_{\text{теор}} = 2.06$ нм (рис. 3).

Межмолекулярная упаковка таких цепей проявляется в экваториальной области отражения и характеризуется четкими рефлексами в областях $2\theta = 14^{\circ}50'$ и 24° , что отвечает значениям $d_4 = 0.59 \pm 0.01$ нм и $d_5 = 0.37 \pm 0.01$ нм (рис. 2б и 2в). Тот факт, что на дифракционной картине (рис. 2в) рефлексы 4 и 5, отражающие межмолекулярную упаковку цепей, фиксируются во всей области рассеяния, можно связать с неполной ориентацией упорядоченных доменов вдоль оси вытяжки.

Следует также отметить, что на дифрактограмме неориентированных образцов именно для этих рефлексов (d_4 и d_5) наблюдается наибольшая интенсивность, а характерная для пленок жесткоцепных и квазисpirальных ПИ плоскостная текстура у ПФФИ практически отсутствует.

Отсутствие трехмерного порядка на дифракционных картинах, полученных от ориентированных образцов, показывает, что пленки ПФФИ обладают стабильной мезоморфной текстурой, присущей большинству жесткоцепных ПИ, имеющих стержневидные или слабозакрученные конформации макромолекул [13, 14]. Об этом же свидетельствует наблюдаемый в области второй слоевой линии рефлекс – четырехточка с межплоскостным расстоянием $d_6 = 0.77$ нм (рис. 2в).

Аналогичные, но более четкие рефлексы с межплоскостным расстоянием $d_6 = 0.78$ нм наблюдались на рентгенограммах ориентированных пленок ДФ-Б. На схеме такой рентгенограммы (рис. 2в) кроме отражений экваториальной области (рефлексы 4' и 5') и четырехточки (6') приведены меридиональные рефлексы, отвечающие четным порядкам отражений $00l$: 004, 006, 008, 0010, 0012, 0014 и 0016 с межплоскостными

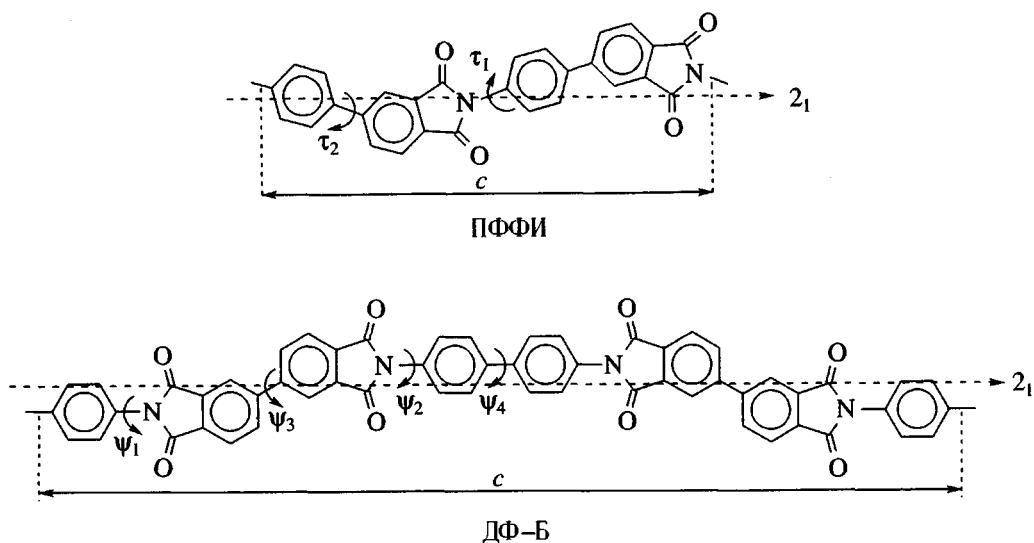


Рис. 3. Торсионные углы, определяющие конформационное строение остова полимерных цепей: τ_1 и τ_2 для ПФФИ, ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 и ψ_4 – для ДФ-Б. Показано направление осей 2_1 , связывающих два элементарных звена и реализующих максимально вытянутые конформации: $c = 2.06$ нм для ПФФИ и 4.12 нм для ДФ-Б.

расстояниями $d = 0.93, 0.67, 0.50, 0.39, 0.33, 0.29$ и 0.22 нм соответственно. Период вдоль полимерной цепи в упорядоченных областях мезоморфной стабильной структуры ДФ-Б формируется из двух элементарных звеньев (рис. 3) и равен 4.02 нм.

Ранее на примере ориентированных полипиромеллитимидов, различающихся химическим строением диаминного фрагмента, было показано, что полимеры, имеющие конформации с небольшими изгибами, например ПИ на основе 2,7-диаминофлуорена, способны обеспечить более высокие значения прочности и модуля упругости, чем полимеры с сильными изгибами, например ПМ-ДАДФЭ, полученный на основе диаминодифенилового эфира [14, 15]. Показано также, что прочность волокон из ПИ, образующих стержневидную слабозакрученную конформацию, как, например, ПИ ряда ДФ на основе диангидрида ДФ и различных бесшарнирных диаминов, оказывается в $1.5\text{--}2$ раза выше прочности ПИ, имеющих сильные изгибы цепи (например, ПМ-ДАДФЭ) [15–18]. На основании рентгеноструктурных исследований и теоретических расчетов жесткоцепных ПИ ряда ПМ, полученных на основе *n*-фенилендиамина (ПФ), бензидина, терфенила и легко кристаллизующихся в процессе термической имидизации, установлены параметры, обеспечивающие высокие показатели термостойкости этих ПИ. Оказалось, что взаимная упаковка молекул в упорядоченных областях приводит к образованию структуры, в которой основными силами межмолекулярного взаи-

модействия являются ван-дер-ваальсовые взаимодействия в плотно упакованных слоях пиромеллитимидных фрагментов [13, 14, 19, 20].

Характер рентгеновских дифракционных картин, полученных от образцов ПФФИ, не позволяет рассчитать структурные параметры и взаимную упаковку молекул. Однако, сравнивая экспериментальные результаты с полученными ранее рентгеновскими данными для жесткоцепных ПИ ряда ДФ, обладающих слабозакрученной квазисpirальной конформацией, мы пришли к выводу о сходстве взаимной упаковки цепей ПФФИ и ДФ-Б. Действительно, дифрактограммы экваториальных областей ориентированных пленок этих ПИ (в обоих случаях циклизацию проводили при прогревании до 350°C) аналогичны (рис. 2б). В то же время положения меридиональных рефлексов на дифрактограммах этих ПИ заметно отличаются, что связано с разной длиной элементарных звеньев.

Как видно из рис. 2а (кривая II), более четкие рефлексы наблюдаются на дифрактограмме пленки ДФ-Б: их полуширина составляет $0.50^\circ\text{--}0.75^\circ$, в то время как полуширина меридиональных отражений пленок ПФФИ (рис. 2а, кривая I) в 2 раза больше и составляет $1^\circ\text{--}1.5^\circ$. Следовательно, размер упорядоченных областей вдоль оси вытяжки составляет $14\text{--}18$ нм для ДФ-Б и $6\text{--}9$ нм для ПФФИ.

Как отмечено выше, макромолекулы ПФФИ и ДФ-Б представляют собой сложные тела пере-

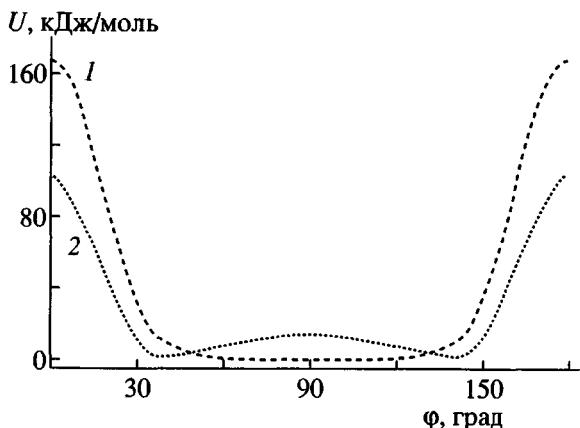


Рис. 4. Зависимость конформационной энергии U от углов внутреннего вращения ϕ вокруг одинарных связей C–C (1) и N–C (2) [21].

менного сечения, элементарные звенья которых формируются из фталимидных и *n*-фениленовых фрагментов в мольных соотношениях 1 : 1 для ПФФИ и 2:2 для ДФ–Б. Последовательность химического присоединения этих фрагментов такова, что в случае ДФ–Б формируется полимерная цепь с более высокой степенью симметричности, чем в случае ПФФИ. А именно, цепь ПФФИ обладает лишь осью симметрии второго порядка 2_1 , направленной вдоль оси цепи, а полимер ДФ–Б, кроме оси 2_1 , связывающей два элементарных звена вдоль полимерной цепи, характеризуется двумя центрами симметрии, расположенными на связях C–C, соединяющих как фталимидные, так и *n*-фениленовые фрагменты (рис. 3).

В проведенных нами ранее рентгеноструктурных исследованиях ряда кристаллических и мезоморфных ПИ различного строения было показано, что плоские пиromеллитимидные и фталимидные фрагменты в упорядоченных областях всегда развернуты на 30° – 60° относительно соседнего *n*-фениленового ядра [19–21]. Величина этого торсионного угла меняется в зависимости от строения элементарного звена, его конформационных свойств и взаимной упаковки полимерных цепей [19, 21]. При этом для большинства ПИ, имеющих конформацию слабозакрученной квазиспирали с небольшими изгибами, одному и тому же экспериментальному значению периода вдоль полимерной цепи может соответствовать набор торсионных углов. Такой конформационный полиморфизм в температурном интервале циклодегидратации препятствует формированию в пленках ПИ ряда ДФ кристаллических структур [15]. Замена пиromеллитимидного цикла в элементарном звене ПИ на основе ПФ на фталимидный (в первом случае мы получаем ПМ–ПФ, во вто-

ром – ПФФИ) приводит к нарушению симметрии элементарного звена и, как следствие – к большей конформационной подвижности полимерной цепи ПИ.

Действительно, в ПФФИ и ДФ–Б возможны взаимные повороты фталимидных и *n*-фениленовых звеньев вокруг всех одинарных связей C–C и N–C. Плоское конформационное строение этих ПИ (рис. 3) соответствует нулевому значению всех торсионных углов.

Основываясь на данных Зубкова и Милевской [19], следует отметить, что взаимное вращение фталимидных и *n*-фениленовых фрагментов в широком интервале углов τ_1 , ψ_1 и ψ_2 (20° – 160°) вокруг связи N–C характеризуется низким (~41.9 кДж/моль) значением конформационной энергии (рис. 3, 4). Величина энергетического барьера для их полного свободного вращения вокруг этой связи оценена в работе [21] как 104.7 кДж/моль. Используя результаты указанной работы, можно также предположить, что профили конформационной энергии вращения вокруг связи C–C для торсионных углов τ_2 в ПФФИ и ψ_3 и ψ_4 для ДФ–Б аналогичны и имеют низкое значение (менее 20.9 кДж/моль) в широком интервале углов (30° – 150°). Энергетический барьер свободного вращения вокруг связи C–C на 62.8 кДж/моль выше, чем вокруг связи N–C, и равен 167.5 кДж/моль (рис. 4).

Возможность качественно оценить величины энергетических барьеров при взаимных поворотах сегментов цепи ПФФИ дает и анализ диаграммы растяжения (рис. 1). Именно эти повороты, приводящие в конечном счете к реализации максимально вытянутых цепей, ответственны за процесс деформирования материала в области вынужденной высокоэластической деформации. Прикладываемое к материалу механическое воздействие, помимо перехода в тепло, расходуется на перестройку системы межмолекулярных связей и преодоление энергетических барьеров конформационных переходов. Совокупность перечисленных факторов определяет величину податливости рассматриваемой пленки на участке вынужденной высокоэластической деформации. Эта податливость может быть охарактеризована величиной “текущего модуля” на данном участке диаграммы растяжения $E_{\text{тек}} = d\sigma/d\varepsilon$.

Для пленки ПФФИ величина $E_{\text{тек}}$ в области $\sigma > \sigma_b$ при комнатной температуре составляет 220 МПа. Для термостойких ПИ группы Б эта величина обычно существенно выше. Так, для пленок ДФ–Б значения $E_{\text{тек}}$ на рассматриваемом участке диаграммы растяжения составляют 720–800 МПа. Низкая величина этого параметра для ПФФИ

свидетельствует о том, что и на преодоление торсионных барьеров и на перестройку межмолекулярных связей требуются низкие энергозатраты. По величине $E_{\text{тек}}$ пленка ПФФИ занимает промежуточное положение между упомянутыми выше симметричными термостойкими ПИ группы Б и пленками тех же ПИ, полученными методом химической циклизации (например, для полученной этим методом пленки ДФ–Б значение $E_{\text{тек}}$ в рассматриваемой области деформаций составляет 70 МПа). Как известно, в процессе химической циклизации в пленках не наблюдается упорядочивания структуры полимера, и в результате взаимная упаковка цепей в полученных данным методом пленках ПИ аналогична низкоупорядоченной структуре форполимера – полиамидокислоты. Пониженное значение $E_{\text{тек}}$ при $\sigma > \sigma_b$ пленки ПФФИ указывает на то, что и этот материал характеризуется лишь мезоморфным типом надмолекулярной организации.

Такой вывод полностью согласуется с данными РСА, демонстрирующими характерную для пленок ПФФИ пониженную (по сравнению с ДФ–Б) степень совершенства надмолекулярной структуры в упорядоченных областях. Однако сравнение результатов РСА пленок двух указанных ПИ с практически одинаковыми значениями k этих пленок (таблица) позволяет сделать вывод о более однородной структуре пленок ПФФИ, т.е. о свойственной для этого ПИ пониженной (по сравнению с ДФ–Б) глубине модуляции степени упорядоченности надмолекулярной структуры по объему пленки. Именно данной особенностью структурной организации может быть обусловлена повышенная деформируемость пленок ПФФИ.

Термостойкость ПФФИ определена в ходе термогравиметрических испытаний в самогенерирующей атмосфере. Полученные результаты свидетельствуют о чрезвычайно высокой термостойкости этого полимера, соответствующей показателям пленок наиболее термостойких симметричных ПИ. Температуры потери 5 и 10% массы образца составили 580 и 600°C.

На высокие эксплуатационные свойства пленок ПФФИ в широком температурном диапазоне указывают и результаты механических испытаний при различных температурах (рис. 1).

Термомеханические измерения на пленках ПФФИ демонстрируют наличие перехода в состояние с повышенной податливостью при 339°C (рис. 5). Для уверенной идентификации этого перехода был проведен расчет теоретического значения температуры стеклования ПФФИ методом атомных инкрементов [11]. Расчетное значение

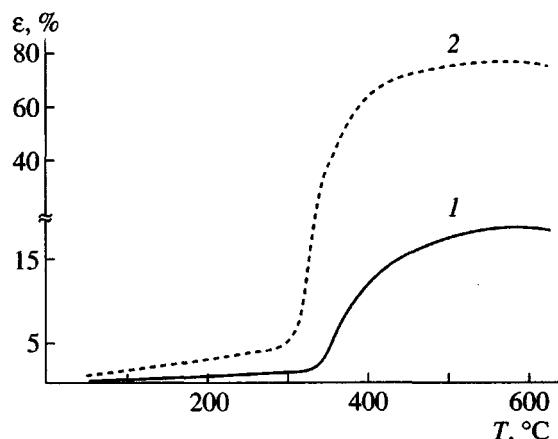


Рис. 5. Термомеханические кривые пленок ПФФИ при растягивающих нагрузках: $\sigma = 2$ (1) и 30 МПа (2).

$T_c = 348^\circ\text{C}$, полностью отвечает экспериментально определенной температуре перехода, который, таким образом, можно уверенно отождествить с процессом стеклования. Впрочем, нужно отметить, что у пленок ПФФИ при переходе через T_c не происходит резкого роста податливости (рис. 5), т.е. для этого ПИ не наблюдается истинного размягчения. Более того, ПФФИ не переходит в истинно “размягченное” состояние даже при нагревании под значительными нагрузками (на рис. 5, кривая 2 – термомеханические испытания образца под нагрузкой 30 МПа, что равно 10% от величины прочности пленки σ_p при комнатной температуре). Таким образом, можно утверждать, что наличие перехода стеклование–размягчение не является фактором, ограничивающим температурный диапазон работоспособности пленок ПФФИ.

Измерения линейного коэффициента термического расширения пленки ПФФИ дали следующие результаты: 1.96×10^{-5} и 2.14×10^{-5} град $^{-1}$ в интервалах 20–130 и 20–230°C соответственно. Эти значения, довольно высокие для пленки ПИ, не содержащего шарнирных гетероатомов, указывают на низкую степень плоскостной ориентации макроцепей в образцах изучаемого ПИ. Вывод подтверждается данными РСА: величина фактора плоскостной ориентации макроцепей f_α , определенная при рентгеновской съемке в торец образца [22]

$$f_\alpha = \frac{3 \langle \cos^2 \alpha \rangle - 1}{2}$$

(α – углы разориентации макроцепей относительно плоскости пленки), составила всего 0.3.

Таким образом, наличие в полимерной цепи большого количества одинарных связей, вокруг которых в широком угловом интервале происходят взаимные повороты фталимида и *n*-фениленовых фрагментов, а также особенности строения элементарных звеньев ПФФИ и ДФ-Б по сравнению с ПМ-ПФ увеличивают их конформационную подвижность и гибкость. В этом случае одному и тому же значению периода идентичности вдоль полимерной цепи, наблюдаемому на дифракционной картине, соответствует несколько конформаций с близкими значениями энергий [17]. Взаимная упаковка таких вытянутых слабо-закрученных цепей приводит к образованию однофазной структуры с послойной укладкой фталимида и *n*-фениленовых звеньев, имеющих эллиптическое поперечное сечение. Отсутствие заметных по интенсивности рефлексов, отражающих трехмерный порядок в пленках ПФФИ, можно объяснить тем, что в этом полимере не наблюдается строгой корреляции во взаимной ориентации таких слоев вдоль оси *c*, характерной для кристаллического типа упорядоченности. Однако наличие на рентгенограммах пленок этого ПИ двух четких экваториальных рефлексов указывает на высокую степень порядка в расположении осей макромолекул, а также на формирование энергетически выгодных вариантов взаимной укладки фталимида и *n*-фениленовых фрагментов, обеспечивающих кинетически стабильную структурную организацию мезоморфного типа и высокую термическую стойкость изучаемого полимера. Указанные факторы в совокупности с высокой пространственной однородностью надмолекулярной организации определяют своеобразный комплекс механических свойств пленок ПФФИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носова Г.И., Жукова Т.И., Котон М.М., Лайус Л.А., Сазанов Ю.Н., Лаврентьев В.К., Любимова Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 998.
2. Носова Г.И., Котон М.М., Лайус Л.А., Михайлова Н.В., Сазанов Ю.Н., Любимова Г.В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 889.
3. Носова Г.И., Добродумов А.В., Котон М.М., Боярчук Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1093.
4. Носова Г.И., Котон М.М., Лайус Л.А., Болотникова Л.С., Федорова Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 3. С. 211.
5. Носова Г.И., Котон М.М., Лаврентьев В.К., Асинновская Д.Н., Денисов В.М., Галактионова Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 7.
6. Nosova G.I., Koton M.M., Layus L.A. // 4 Int. Conf. on Polyimides. Advances in Polyimide Science and Technology. Lancaster, 1992. P. 66.
7. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
8. Степанова Т.П., Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Носова Г.И., Котон М.М. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 2925.
9. Кошелев Г.Н., Кристинина Т.Б., Шапиро Ю.Е., Шутова И.В., Огилько М.Н., Семенова И.Б., Русаков А.И., Мигачев Г.И. // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. № 7. С. 1499.
10. Дорогов М.В. Дис. ... д-ра хим. наук. Ярославль: Ярославский гос. техн. ун-т, 1998.
11. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
12. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
13. Баклагина Ю.Г., Сидорович А.В., Котон М.М. // Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989. С. 36.
14. Polyamic Acids and Polyimides. Synthesis, Transformations, and Structure / Ed. by Bessonov M.I., Zubkov V.A. Boca Raton: CRC Press, 1993.
15. Прокопчук Н.Р., Коржавин Л.Н., Сидорович А.В., Милевская И.С., Баклагина Ю.Г., Котон М.М. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 1. С. 127.
16. Сидорович А.В., Коржавин Л.Н., Прокопчук Н.Р., Баклагина Ю.Г., Френкель С.Я. // Механика полимеров. 1978. № 6. С. 970.
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.
18. Kaneda T., Katsura T., Nakagawa K., Makino H., Horio M. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 1. P. 3151.
19. Баклагина Ю.Г., Милевская И.С., Ефанова Н.В., Сидорович А.В., Зубков В.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1235.
20. Obata Y., Okuyama K., Kurihara S., Kitano Y., Jinda T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1547.
21. Wu T., Chvalun S., Blackwell J., Cheng S.Z.D., Wu Z., Harris F.W. // Polymer. 1995. V. 36. № 11. P. 2123.
22. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б. М.: Мир, 1966.

Synthesis, Properties, and Structural Characteristics of a New Rigid-Chain Polyimide Based on 4-(4'-Aminophenyl)phthalic Acid

G. I. Nosova*, I. V. Gofman*, Yu. G. Baklagina*, E. R. Kofanov**,
K. L. Ovchinnikov**, L. V. Kolobov**, and V. V. Kudryavtsev*

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Yaroslavl Polytechnical Institute,
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150023 Russia

Abstract—A new polyimide, poly(*p*-phenylene)phthalimide, devoid of hinged (bridged) heteroatoms or groups in the elementary unit was synthesized from 4-(4'-aminophenyl)phthalic acid. As evidenced by X-ray diffraction analysis, density measurements, and conformation calculation, films cast of the as-prepared poly(imide) show a mesomorphic and highly homogeneous structure. The structural characteristics of the new polymer and several symmetric poly(imides) containing no hinged groups were compared. The results from the structural investigations agree well with conclusions regarding the mechanical properties of films made of poly(*p*-phenylene)phthalimide.