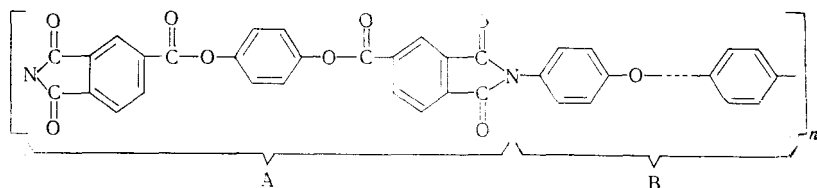


А. В. СИДОРОВИЧ, Е. В. КУВШИНСКИЙ,  
член-корреспондент АН СССР М. М. КОТОН, Н. А. АДРОВА,  
Ю. Г. БАКЛАГИНА, Н. В. ЕФАНОВА, Ю. С. НАДЕЖИН

### ФАЗОВО-АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

При дилатометрическом изучении пленок полиэфиримида ПЭИ-II — одного из термостойких полимеров (<sup>1, 2</sup>) нами было обнаружено в области стеклования аномальное анизотропное изменение размеров образцов. При 190–200°С происходило необратимое резкое изменение продольных размеров на 5–8%, одновременно уменьшалась толщина пленки настолько, что плотность полимера возрастала (<sup>3</sup>). Рентгенографическое изучение показало, что образцы меняли размеры, будучи в аморфном состоянии.

С целью выяснения природы обнаруженного явления было предпринято исследование ряда ПЭИ, содержащих одинаковую диангидридную компоненту А с сложноэфирными группировками и диаминовую составляющую В, число фенильных ядер которой (соединенных посредством атома кислорода) менялось от двух до пяти (ПЭИ-II, ПЭИ-III, ПЭИ-IV, ПЭИ-V).



Спонтанное изменение продольных размеров пленок при прогреве оказалось явлением общим для всех исследованных ПЭИ. На рис. 1 приведены дилатометрические кривые для ПЭИ-III и ПЭИ-IV. У ПЭИ-III почти скачкообразное изменение размеров на 4,5% возникает при 195–200°, у ПЭИ-IV на 6–7% при 170–190°\*.

На рис. 2 приведены рентгенодифрактограммы, полученные с помощью камеры КРМ-1 от пленок ПЭИ-V, прошедших различную тепловую обработку. Исходная пленка и прогретая при 170 и 200° обладают аморфными гало. Поперечную укладку макроцепей характеризует гало при  $2\theta = 18^\circ$ \*\*.

Гало при  $2\theta \approx 2^\circ$  указывает на наличие продольной упорядоченности полимерных цепей. Этот рефлекс, появляющийся в форме гало в исходном образце (кривая 1) отвечает продольной упорядоченности полимерных цепей. Ему соответствует период идентичности  $d = 39$  Å. После прогрева до 170° (кривая 2) рефлекс становится более четким, не меняя положения. Прогрев до 200° (кривая 3) вызывает изменение периода идентичности с 39 до 43 Å (рефлекс соответственно смещается с  $2\theta = 2^\circ 16'$  до  $2\theta = 2^\circ 6'$ ). Дальнейшее повышение температуры до 220 и 230° (кривые 4 и 5) меняет существенно интенсивность рассеяния. Положение же первого максимума остается прежним. Кроме того, возникает еще один максимум при  $2\theta \approx 4^\circ$ , указывающий на постепенное нарастание упорядоченности вдоль полимерных цепей. Дебаеграммы образцов, прогретых до 220 и 230°, обла-

\* Куполообразный участок кривых в области до 150°, как следует из (<sup>3, 4</sup>), обусловлен процессами завершения имидзации имидных группировок.

\*\* На рис. 2 оно не показано, поскольку расположено при значениях угла больше приведенных.

дают системой рефлексов, свидетельствующих о возникновении в пленках кристаллической структуры. Как мы видели, изменение периода идентичности аморфного ПЭИ-V происходит в той же области температур, в которой наблюдается скачкообразное удлинение. Это непосредственно указывает на связь конформационных изменений в цепях с дилатационным эффектом. Обращает на себя внимание, что период идентичности  $d=43 \text{ \AA}$ , характеризующий строение аморфного полимера после прогрева при  $200^\circ$ , совпадает с периодом, которым обладают равновесные, предельно вытянутые макромолекулы в кристаллических областях.

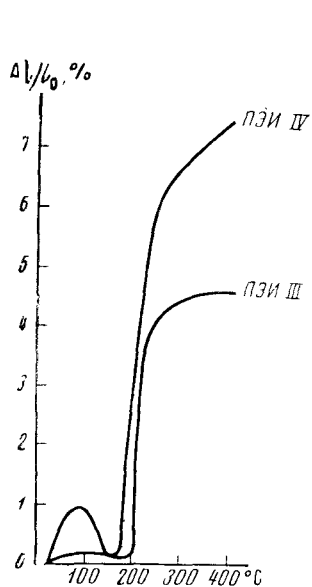


Рис. 1

Рис. 1. Линейно-дилатометрические кривые ПЭИ III и ПЭИ V

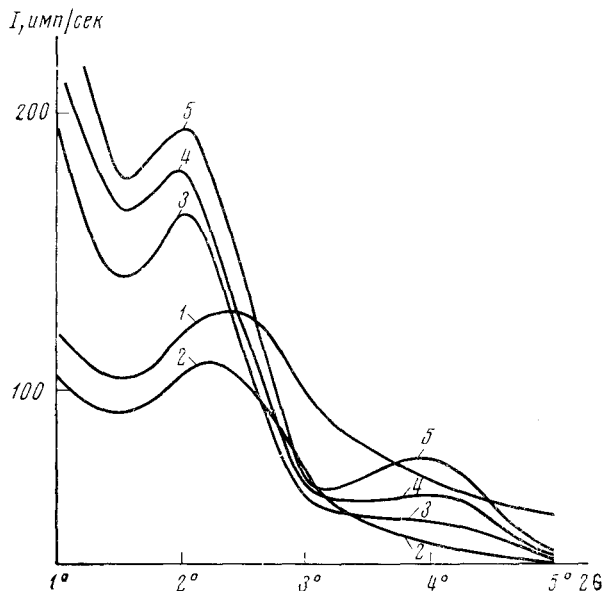


Рис. 2

Рис. 2. Диффрактограммы ПЭИ V неориентированной пленки для исходного образца и после прогрева до различных температур: 1 — исходная, 2 —  $170^\circ$ , 3 —  $200^\circ$ , 4 —  $220^\circ$ , 5 —  $230^\circ$ . Излучение  $\text{CuK}\alpha$ , фильтрованное никелем

У образца, подвергнутого ориентационной вытяжке в аморфном состоянии, уже при  $170^\circ$  реализуется эта, наиболее вытянутая конформация, вследствие чего кривая рассеяния в меридиональном направлении имеет максимум при тех же значениях угла, что и в неориентированных пленках после нагревания до  $200^\circ$ . Дальнейший нагрев не меняет положения максимума и вызывает только его рост вследствие прохождения кристаллизации. Естественно, что подвергшийся вытяжке образец не способен к спонтанному увеличению размеров при температуре  $200^\circ$ . Таким образом, измерения, проведенные на ориентированных образцах, также подтвердили вывод о конформационной природе обнаруженного нами явления.

В пленках ПЭИ, не подвергшихся вытяжке, при их нагревании в области  $210-300^\circ$  возникает упорядоченная кристаллическая структура. Образуются кристаллиты, ориентированные в плоскости пленки так, что относительно нормали к этой плоскости наблюдается аксиальная текстура. Такая текстура свидетельствует о преимущественном развитии кристаллитов, одна из кристаллографических осей которых  $c$  связана с осевыми направлениями молекулярной цепи и располагается в плоскости пленки.

Ориентационная вытяжка аморфных образцов исследованных ПЭИ ( $\lambda=1,5-3$ ) в области  $180-200^\circ$  приводит к образованию в пленке аморф-

ной текстуры. После прогрева таких образцов до 380° на рентгенограммах возникает аксиальная кристаллическая текстура. Ось текстуры, являясь одновременно осью полимерных цепей, совпадает с направлением оси вытяжки.

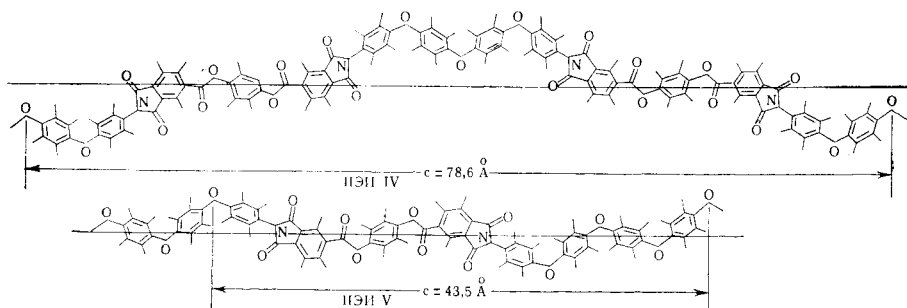
Периоды идентичности, рассчитанные по слоевым линиям текстур-рентгенограмм, указывают на существование вдоль полимерной цепи у ПЭИ-II и ПЭИ-IV винтовой оси второго порядка.

В табл. 1 приведены кристаллографические данные исследованного нами ряда полиэфиримидов. У всех полимеров остается почти неизменным одно из сечений элементарной ячейки ( $ab$ ), перпендикулярное осевым линиям полимерной цепи. Это свидетельствует о том, что макромолекулы ряда ПЭИ образуют сходные упаковки. Исследованный нами ряд полимеров служит примером гомологического изоморфизма (5).

Таблица 1

Кристаллографические данные для ряда полиэфиримидов

ПЭИ-II	ПЭИ-III	ПЭИ-IV	ПЭИ-V
Моноклинная ячейка $a = 5,56 \text{ \AA}$ $\beta = 86^\circ$ $b = 7,94 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $c = 58 \text{ \AA}$ $\rho_{кр} = 1,58 \text{ г/см}^3$ $\rho_{эк} = 1,44 \text{ г/см}^3$ Молекула обладает винтовой осью второго порядка	Ромбическая ячейка $a = 5,64 \text{ \AA}$ $b = 8,05 \text{ \AA}$ $Z = 2$ $c = 34,5 \text{ \AA}$ $\rho_{кр} = 1,48 \text{ г/см}^3$ $\rho_{эк} = 1,44 \text{ г/см}^3$	Ромбическая ячейка $a = 5,68 \text{ \AA}$ $b = 8,09 \text{ \AA}$ $Z = 4$ $c = 78,6 \text{ \AA}$ $\rho_{кр} = 1,48 \text{ г/см}^3$ $\rho_{эк} = 1,43 \text{ г/см}^3$ Молекула обладает винтовой осью второго порядка	Ромбическая ячейка $a = 5,66 \text{ \AA}$ $b = 8,14 \text{ \AA}$ $Z = 2$ $c = 43,5 \text{ \AA}$ $\rho_{кр} = 1,45 \text{ г/см}^3$ $\rho_{эк} = 1,41 \text{ г/см}^3$



Изменение величины параметра  $c$  определяется не только изменением количества оксифениленовых циклов в мономерных звеньях, но и той конформацией, которую принимает полимерная цепь в кристаллите. Наличие винтовой оси второго порядка у ПЭИ-II и ПЭИ-IV свидетельствует, во-первых, о зигзагообразной конформации цепей, а, во-вторых, о том, что вдоль оси  $c$  располагаются пары химически идентичных полимерных звеньев. При переходе от ПЭИ-II к ПЭИ-III и от ПЭИ-IV к ПЭИ-V, т. е. к полимерам с нечетным количеством фениленовых циклов в мономерном звене, наблюдается исчезновение винтовой оси второго порядка и образование наиболее вытянутой конформации цепей. В табл. 1 приведено конформационное строение цепей ПЭИ-IV и ПЭИ-V.

Таким образом, в отличие от полимеров других классов, в частности гибкоцепных, в ПЭИ в аморфном состоянии возможен спонтанный переход к вытянутым конформациям. Он возникает в условиях, когда энергия теплового движения достигает значений, обеспечивающих размягчение

полимера. Этот переход, возможно, соответствует образованию новой квазифазы, предусмотренной теорией Флори (<sup>6</sup>), предложенной для растворов жесткоцепных полимеров.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР  
Ленинград

Поступило  
15 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл, Новые линейные полимеры, М., 1972, стр. 133.  
<sup>2</sup> М. М. Котон, Высокомолек. соед., А4, № 2, 310 (1973). <sup>3</sup> Н. А. Адрова, А. И. Артюхов и др., Высокомолек. соед., т. А14, 2166 (1972). <sup>4</sup> Н. А. Адрова, А. И. Артюхов и др., Высокомолек. соед., т. А15, 153 (1973). <sup>5</sup> А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, 1955, стр. 241. <sup>6</sup> P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., v. 234, 60 (1956); P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., v. 84, № 15, 2857 (1962); P. J. Flory, J. Polym. Sci., v. 49, № 151, 105 (1961).