

Данные ТГА показывают, что полиимиды обладают достаточно высокой термической стабильностью. Удлинение фениленоксидного радикала в диаминной компоненте не приводит к понижению термической устойчивости полиимидов.

Экспериментальная часть

Синтез диаминов описан в [4]. 4,4'-Диаминопента-(*n*-фениленоксид) имел т. пл. 152° (из хлорбензола); 4,4'-диаминотетра-(*n*-фениленоксид) – 124° (из этанола). Полиамидокислоты получали в растворе ДМФА при 15° в токе аргона. Циклизацию осуществляли нагреванием пленок полиамидокислот в вакууме при ступенчатом подъеме температуры для полимеров I и II от 80 до 400°, для полимеров III и IV от 80 до 300°. Деформационно-прочностные характеристики полиимидов определяли на приборе УМИВ [5]. Изучение термической устойчивости полимеров проводили на дивергографе при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, А. Г. Курахтина, Н. П. Кузнецов, Высокомолек. соед., Б16, 312, 1974.
3. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
4. Н. А. Адррова, А. М. Дубнова, М. М. Котон, Н. П. Кузнецов, Высокомолек. соед., Б16, 504, 1974.
5. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.

УДК 547.1'128:537.531

РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ В РАСТВОРАХ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНА

А. И. Григорьев, В. Е. Эскин

Известно [1, 2], что индикаторы диффузного рассеяния рентгеновых лучей от макромолекул в растворе несет информацию о целом ряде параметров молекулы: молекулярном весе, размерах и форме, гибкости, массе на единицу длины или площади, форме и площади поперечного сечения, а при больших углах — о характере ближнего порядка в молекуле.

В настоящее время метод диффузного рассеяния рентгеновых лучей применяется в основном для исследования биологических объектов и очень редко для изучения синтетических макромолекул. Мы применили метод диффузного рассеяния рентгеновых лучей к изучению молекулярной структуры циклонинейного полифенилсилооксана (ЦПФС) в бензole.

Образец ЦПФС был получен способом [3, 4] и расфракционирован на 10 фракций методом дробного осаждения из растворов в бензole метанолом [5]. Для исследования была выбрана фракция 3 с $M_w = 270\ 000$.

Измерения кривых диффузного рассеяния рентгеновых лучей проводили на установке ДРОН-1 с фотоэлектрической регистрацией с помощью сцинтиляционного счетчика СРС-1 и счетного устройства ССД. Использовали излучение Mo ($\lambda=0,71\text{ \AA}$). Монохроматизацию осуществляли Zr-фильтром в сочетании с амплитудным дискриминатором. Стабильность изучения регулярно проверяли и в случае изменения более чем $\pm 1\%$ корректировали. Использовали щелевую коллимацию источника и приемника рентгеновых лучей [6].

При съемке рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами ($2\theta=0,08^\circ-1,3^\circ$) рабочие концентрации с растворов были 0,83; 1,5 и 3 г/100 мл раствора, а под большими углами 5 и 10 г/100 мл раствора. Из графика зависимости I/c от 2θ (I – разностная интенсивность рассеяния при щелевой коллимации источника и приемника рентгеновых лучей) при различных концентрациях была получена кривая рассея-

ния, соответствующая нулевой концентрации, которая затем была пересчитана на точечную коллимацию *. Точность полученной кривой рассеяния во всем интервале углов рассеяния не ниже 10%.

Для компенсации различия в поглощении рентгеновых лучей раствором и растворителем использовали одновременно две идентичные кюветы, одну из которых заполняли раствором, а другую — растворителем (бензolem). Кювету с раствором ставили на место образца, а кювету с растворителем непосредственно перед счетчиком и использовали в качестве поглотителя. Затем кюветы меняли местами. Все измерения проводили при 22°.

На рис. 1 приведен общий вид индикатрисы рассеяния ЦПФС в бензоле в координатах $\lg I$ от μ ($\mu = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$). Согласно теории [7–10], клубкообразные макромолекулы, моделируемые полужесткой нитью, рассеивают рентгеновые лучи в области малых углов как гауссовые клубки, т. е. ин-

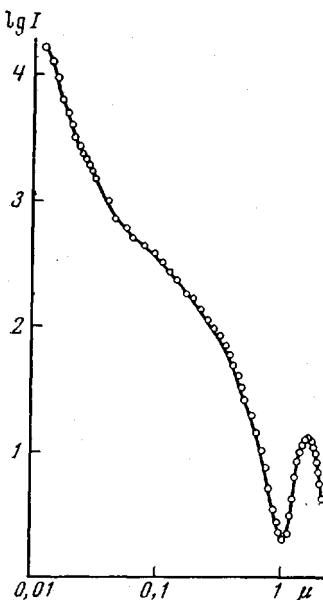


Рис. 1

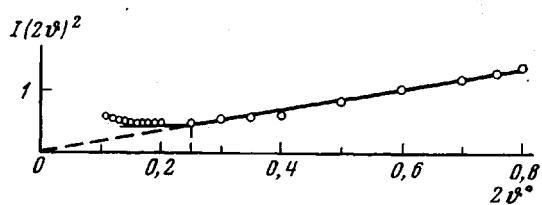


Рис. 2

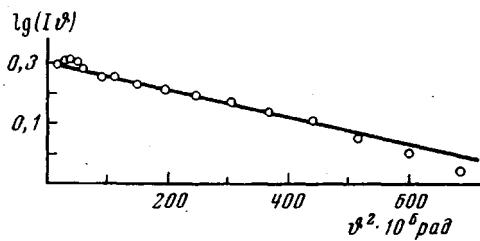


Рис. 3

Рис. 1. Индикатриса диффузного рассеяния рентгеновых лучей от молекул ЦПФС в бензоле

Рис. 2. Кривая рассеяния ЦПФС в координатах $I(2\theta)^2$ от 2θ (малые углы)

Рис. 3. Кривая рассеяния ЦПФС в координатах $\lg(I\theta^2)$ от θ^2

тенсивность рассеяния $I(\theta)$ убывает с ростом угла рассеяния 2θ , как $1/\theta^2$. В области больших углов рассеяния, где наблюдается интерференция рентгеновых лучей от сравнительно близких атомов цепи (принадлежащих к одному жесткому участку), такая молекула рассеивает рентгеновы лучи как жесткая палка, для которой $I(\theta) \sim 1/\theta$. Точка перегиба кривой рассеяния от закона $1/\theta^2 k_1/\theta$ позволяет определить персистентную длину молекулы a . Для более отчетливого выявления этой области $I(\theta)$ умножают на θ^2 и строят зависимость $I\theta^2$ от 2θ . Результат такой перестройки приведен на рис. 2. Из точки перегиба при угле рассеяния $2\theta = 0,25^\circ$ по формуле

$$a = \frac{2,87}{\mu} \frac{2,87 \lambda^{**}}{4\pi \sin \theta} \quad (1)$$

* Пересчет кривой рассеяния был проведен Т. А. Ерохиной в Институте белка АН СССР по программе, разработанной Б. А. Федоровым, за что авторы приносят им глубокую благодарность.

** Коэффициент 2,87 взят из работы Бурхарда и Каевары [12].

мы получили значение $a=74 \text{ \AA}$. Данное значение персистентной длины хорошо согласуется со значением 70 \AA , полученным ранее методами рассеяния видимого света и гидродинамики [5, 11]. В области углов рассеяния, где части макромолекул рассеивают рентгеновы лучи как жесткие палки, интенсивность рассеяния представляет собой произведение [13, 14]

$$I = I_q \frac{1}{\theta}; \quad I_q = I \theta \quad (2)$$

(I_q – фактор поперечного сечения).

На рис. 3 представлена зависимость $\lg(I\theta)$ от θ^2 . Из наклона прямой

$$I(2\theta)^2$$

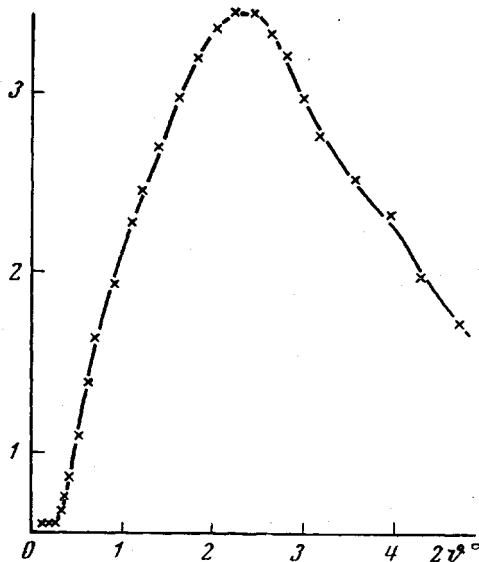


Рис. 4. Кривая рассеяния ЦПФС в координатах $I(2\theta)^2$ от 2θ (большие углы)

Согласно Породу [16] для двухфазных систем величина

$$d=2\sqrt{2}/4\pi \sin \theta \quad (4)$$

находим $d=7,6 \text{ \AA}$.

$$Q = \int_0^\infty I\theta^2 d\theta, \quad (5)$$

называемая «инвариантом», и предельное значение $(I\theta)_0$ определяют площадь поперечного сечения молекулы

$$S = \frac{(I\theta)_0 \lambda^2}{Q \cdot 8\pi} \quad (6)$$

Мы рассчитали Q и получили величину 0,0008, а из рис. 3 $(I\theta)_0=1,99$; следовательно, $S=49,6 \text{ \AA}^2$. Предположив круговое поперечное сечение молекулы ЦПФС, получим $d=7,9 \text{ \AA}$.

Следует заметить, что для растворов полимеров индикатриса рентгеновского рассеяния отражает поперечные размеры макромолекул, определяемые разностью электронной плотности полимера и растворителя. В силу этого величина d отличается от получаемой из рентгеноструктурного анализа твердых полимеров. Для случая ЦПФС в бензole величина d определена в основном расположением атомов O и Si в остеце цепи, тогда как фенильные привески не дают вклада в избыточное рассеяние в бензole.

Таким образом, исходя из полученных данных, видно, что молекулы ЦПФС обладают повышенной скелетной жесткостью, а поперечник молекулы ЦПФС равен $d=7,6\pm0,3$ Å. Как было показано ранее [2, 6], индикаториса диффузного рассеяния рентгеновых лучей несет информацию не только об общих характеристиках молекулы как целого (малые углы), но и содержит информацию о внутренней структуре молекулы (большие углы). На рис. 1 мы видим, что в области угла рассеяния $2\theta=10,5^\circ$ ($\mu=-1,62$) на индикаторисе рассеивания обнаруживается максимум, отражающий определенный тип упорядоченности в распределении рассеивающих центров. Однако для идентификации этого максимума с внутренней структурой молекулы требуется проведение расчетов для моделей и сопоставление их с полученной кривой рассеяния.

В заключение необходимо отметить, что при исследовании молекул ЦПФС благодаря их большей жесткости по сравнению с гибкими макромолекулами полиметакриловой кислоты, полиметилметакрилата, полибромстирола [1, 17, 18] разрешающая способность метода диффузного рассеяния рентгеновых лучей оказалась достаточной для раздельного наблюдения рассеяния рентгеновых лучей на жестком участке и на деталях микроструктуры полимерной цепи, что дает возможность успешно применять этот метод для изучения гибкости и внутренней структуры полужестких молекул.

Авторы сердечно благодарят Л. А. Волкову за ценное обсуждение полученных результатов.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Durchschlag, G. Pischwein, O. Kratky, J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, J. Polymer Sci., C31, 311, 1970.
2. А. И. Григорьев, Л. А. Волкова, О. Б. Птицын, Докл. АН СССР, 196, 711, 1970.
3. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C1, 83, 1963.
4. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушеникова, В. А. Мягков, В. А. Авиков, Высокомолек. соед., 8, 1477, 1965.
5. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, П. Н. Лавренко, Е. В. Корнеева, Высокомолек. соед., A15, 2110, 1973.
6. А. И. Григорьев, Л. А. Волкова, О. Б. Птицын, Молек. биол., 7, 661, 1973.
7. G. Porod, Monatsh. Chem., 80, 251, 1949; Z. Naturforsch., 4a, 401, 1949.
8. O. Kratky, G. Porod, Recueil. trav. chim., 68, 1106, 1949.
9. G. Porod, J. Polymer Sci., 10, 157, 1953.
10. S. Heine, O. Kratky, J. Roppert, Makromolek., Chem., 56, 150, 1962.
11. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штенникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., A12, 1892, 1970.
12. W. Burchard, K. Kajiwara, Proc. Roy. Soc., A316, 185, 1970.
13. O. Kratky, G. Porod, Acta Phys. Austriaca, 2, 133, 1948.
14. G. Porod, Acta Phys. Austriaca, 2, 755, 1948.
15. Б. А. Федоров, О. Б. Птицын, Докл. АН СССР, 153, 882, 1963.
16. G. Porod, Kolloid-Z., 124, 83, 1951; 125, 51, 1951.
17. А. И. Григорьев, Л. А. Волкова, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., A12, 1363, 1970.
18. W. Wunderlich, R. G. Kirste, Ber. Bunsengesell. phys. Chem., 68, 646, 1964.