

состава сополимера, сопровождается уменьшением полуширины β -максимума.

Исходя из этого, мы делаем вывод о том, что даже при скоростях охлаждения из расплава порядка 150–300 град/с полной аморфизации ПЭ не происходит.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hendra P. J., Jobic H. P., Holland-Moritz K. J.* Polymer Sci. Polymer Letters, 1975, v. 13, № 6, p. 365.
2. *Aitken D., Glotin M., Hendra P. J., Jobic H., Marsden E. J.* Polymer Sci. Polymer Letters, 1976, v. 14, № 10, p. 619.
3. *Boyer R. F., Snyder R. G.* J. Polymer Sci. Polymer Letters, 1977, v. 15, № 5, p. 315.
4. *Jones J. B., Barenberg S., Geil P. H.* Polymer, 1979, v. 20, № 7, p. 903.
5. *Cutler D. J., Glotin M., Hendra P. J., Jobic H., Holland-Moritz K., Cudby M. E. A., Willis H. A.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 6, p. 907.
6. *Boyer R. F.* Polymer, 1976, v. 17, № 11, p. 997.
7. *Boyer R. F.* Macromolecules, 1973, v. 6, № 2, p. 288.
8. *Миронов Н. А.* Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978. 148 с.
9. *Осипцева Л. А., Златкевич Л. Ю., Константинопольская М. Б., Никольский В. Г., Сокольский В. А., Крюков А. В.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 340.
10. *Illers K. H.* Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1969, B, 231, № 1–2, S. 647.
11. *Jenkins H., Keller A. J.* Macromolec. Sci. B, 1975, v. 11, № 3, S. 301.
12. *Никольский В. Г.* Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1966. 233 с.
13. *Никольский В. Г., Тертерян Р. А., Лившиц С. Д., Миронов Н. А., Фролова Т. А.* Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 7, с. 514.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20.II.1981

УДК 541.64:532.77:537.533.35

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИИМИДОВ

*Белавцева Е. М., Радченко Л. Г., Выгодский Я. С.,
Чурочкина Н. А.*

Ранее было показано, что при формировании из растворов полимеров в различных растворителях образуются пленки с отличающимися механическими свойствами [1–3]. Особенно большое значение данная проблема имеет для полииimidов, находящих широкое применение в виде пленочных материалов, причем процесс образования таких полимеров в большинстве случаев предполагает промежуточное формование полиамидокислотных пленок из растворов.

В данной работе исследован растворимый полииimid анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилоксида с $M_w \approx 10^6$, полученный методом одностадийной высокотемпературной полициклоцендесации. Исследовали 0,01%-ные растворы полимера в ДМФ, хлороформе, сим-тетрахлорэтане (TXЭ) и метиленхлориде. Интересно отметить, что 5–10%-ные растворы этого полииимида в хлороформе и метиленхлориде не стабильны. Было показано, что в процессе трехнедельной выдержки при комнатной температуре такие растворы застуживаются, причем образующийся «гель» сохраняет растворимость в ДМФ, после переосаждения из которого полимер вновь становится растворимым в хлороформе. Аналогичный эффект достигается в результате четырехдневного набухания данного полииимида в парах хлороформа. Такое своеобразное поведение карбового полииимида анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилоксида обусловлено его частичной кристаллизацией в хлороформе, который является худшим растворителем, чем ДМФ [4].

При электронно-микроскопическом исследовании растворов полимеров получили признание криогенные методы препарирования, основанные на низкотемпературной фиксации структуры полимера в растворе и сублимации растворителя в вакууме [5–7]. Наряду с криогенной методикой применяется препарирование растворов полимеров путем высушивания объектов на воздухе [8]. В работе [9] препараты растворов полимеров высушивали в вакууме. По мнению авторов этой работы, благодаря большой скорости испарения растворителя и низкой концентрации полимера в растворе удается избежать агрегации макромолекул на пленке-подложке.

В данной работе мы применили метод платиноуглеродных реплик, получивших широкое распространение при электронно-микроскопическом исследовании биологических макромолекул [10, 11]. В соответствии с этой методикой микрокапли исследуемых растворов полииамида наносили на поверхность расщепленной пластиинки слюды. Макромолекулы полимера из раствора адсорбируются на активных центрах поверхности слюды. Микрокапли получали с помощью специального устройства – экспоненциального концентратора, который имеется в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1 [12]. Специальные приемы нанесения микрокапель на слюду позволяют получить их размером 80–100 мкм. Можно полагать, что при используемой концентрации полимера в одной малой микрокапле содержится ~500 макромолекул. Далее на поверхность слюды по известной методике наносили платиноуглеродную реплику, которую отделяли от слюды путем погружения ее в воду. Истинные размеры частиц определяли сравнением со стандартными частицами латекса, нанесенными одновременно с объектом [13]. Объекты исследовали в электронном микроскопе ЭВМ-100Л.

Статистическую обработку частиц по размерам проводили по электронным микрофотографиям, на которых частицы находились в одной плоскости, что позволило определить их диаметр. Использовали стандартную программу, приспособленную для поставленной задачи, на ЭВМ «Hewlett-Packard 9830 А». Ошибка измерения составляла 10%.

Электронные микрофотографии показывают, что характер надмолекулярной организации полимера зависит от природы растворителя. Просмотр большого числа препаратов показал, что для каждого раствора полимера характерна своя картина, хотя исходная концентрация полииамида и условия препарирования одинаковы. На рис. 1, а представлена электронная микрофотография полииамида в ДМФ. На снимке видны отдельные сферические частицы, имеющие диаметр не более 60 нм. На рис. 1, б приведена гистограмма распределения частиц по размерам. Среднее статистическое значение диаметра частиц составляет 38 нм, минимальный диаметр 23 нм, максимальный диаметр 58 нм, среднее квадратичное отклонение 7 нм, асимметрия кривой 0,1796.

На рис. 1, в представлена кривая весовой доли фракции полимера от среднеквадратичного расстояния между концами цепи, вычисленная для полииамида в ДМФ с вязкостью $[\eta]=0,77$ дL/g. Эта кривая получена на основании измерения ММР полимера и экспериментальных значений сегмента Куна для данного полимера ($A=3$ нм), зависимости между ММ и характеристической вязкостью в ДМФ $[\eta]=0,67 \cdot 10^{-4} M^{0.56}$ [14] и известной формулы Флори

$$[\eta]=2,84 \cdot 10^{21} \frac{\langle h^2 \rangle^{1/2}}{M}$$

Из рис. 1, в следует, что максимум этой кривой соответствует $\bar{h}^2=12 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$. Известно, что для гауссового клубка $1/\sqrt{h^2}=\bar{R}^2$, где \bar{R}^2 среднеквадратичный радиус инерции клубка. Отсюда $\sqrt{\bar{R}_{\max}^2}=14,1$ нм, т. е. размер индивидуальной макромолекулы составляет ~30 нм.

Если обратиться к гистограмме (рис. 1, б), то максимум распределения частиц по размерам приходится на 37 нм. Следовательно, можно полагать, что на гистограмме представлено распределение индивидуальных

макромолекул по размерам. Кривая распределения частиц по размерам, полученная из электронных микрофотографий, имеет тот же характер, что и кривая зависимости весовой доли фракции полимера от среднеквадратичного расстояния между концами цепи. Максимум на обеих кривых сдвинут в область меньших значений. Интервалы значений размеров частиц, измеренных по микрофотографиям и вычисленных на основании измерения ММР, также коррелируют. На основании расчета и ста-

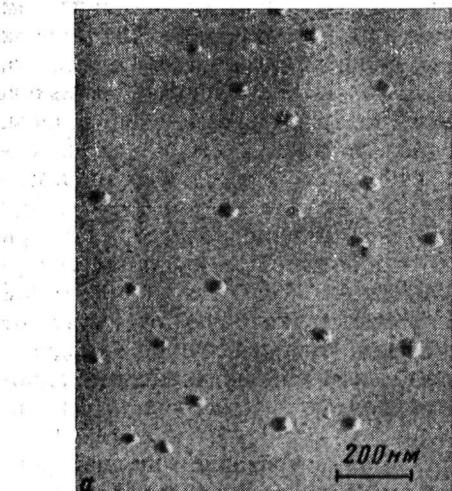
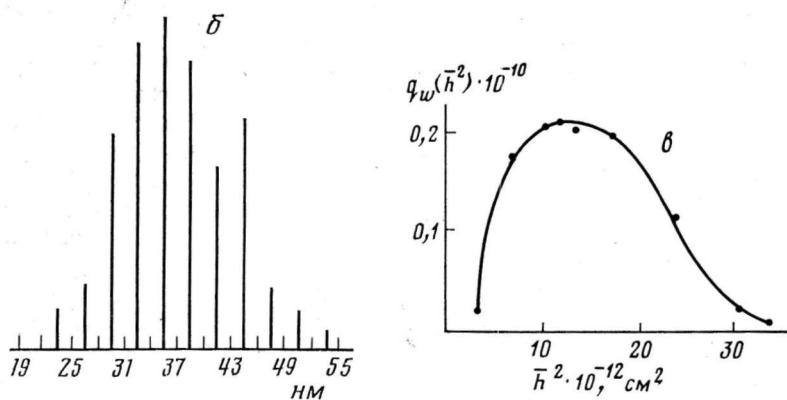


Рис. 1. 0,01%-ный раствор полииамида в ДМФ: *a* — электронная микрофотография, *б* — гистограмма, *в* — кривая зависимости весовой доли фракций полимера от среднеквадратичного расстояния между концами цепи, вычисленная для полииамида в ДМФ



тистической обработки микрофотографии можно полагать, что в ДМФ при концентрации полимера 0,01% не наблюдаются ассоциаты макромолекул.

В ТХЭ наблюдаются более крупные частицы полимера (рис. 2, *a*). Следует отметить, что в этом случае характерны два типа частиц: одиночные сферические частицы размером 80 нм и грозды размером 200—300 нм, состоящие из частиц размером 80 нм. Исходя из приближенных расчетов размеров макромолекул данного полимера, можно считать крупные частицы, наблюдаемые на электронных микрофотографиях, ассоциатами макромолекул полииамида в ТХЭ. Возможно, что эти ассоциаты имелись в исходном растворе, однако не исключено, что они возникли при увеличении концентрации полимера при испарении растворителя в процессе препарирования.

На рис. 2, *б* приведена электронная микрофотография полииамида в метиленхлориде. В этом растворителе встречаются как мелкие, так и

крупные частицы от 100 до 300 нм. Крупные частицы имеют менее плотную структуру, чем мелкие. У мелких частиц, как правило, гладкая поверхность, у крупных — рельеф поверхности сильно развит, что, по-видимому, может быть объяснено большим содержанием растворителя в крупной частице и испарением его на воздухе [15].

Частицы полимера в хлороформе значительно мельче, чем в ТХЭ и составляют ~60–70 нм. В свежеприготовленных растворах полииамида в

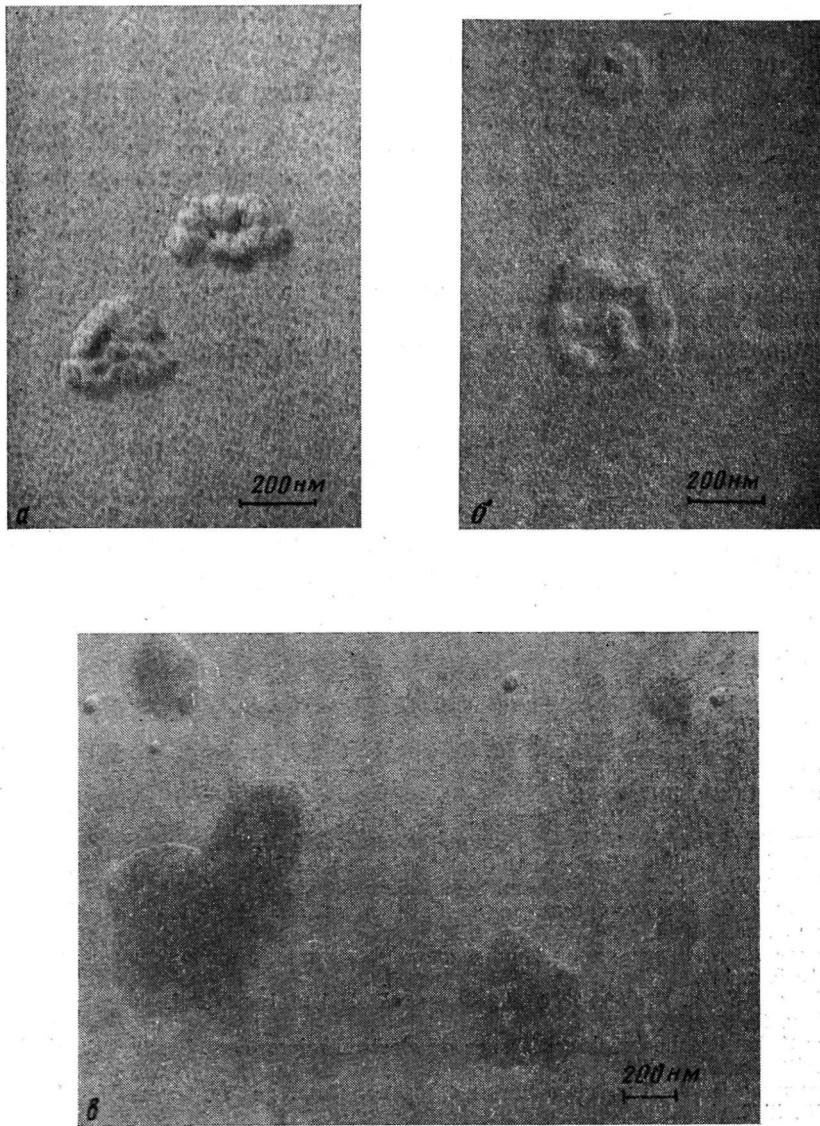


Рис. 2. Электронная микрофотография 0,01%-ного раствора полииамида в ТХЭ (а), метиленхлориде (б) и хлороформе (в)

хлороформе не наблюдали крупных частиц. Однако в процессе хранения в течение 1 мес происходит укрупнение частиц. На микрофотографиях можно наблюдать наряду со сферическими частицами полимера диаметром 60 нм тонкие пластинчатые образования с огранкой (рис. 2, в). Эти картины коррелируют с ранее проведенными исследованиями, где наблюдалось как застудневание раствора полииамида в хлороформе, так и по-

явление на рентгенограмме слабых резких рефлексов, которые свидетельствуют об упорядоченности полимера [16].

Таким образом, структура полимида в растворе зависит от природы растворителя. Можно полагать, что в ДМФ, являющимся хорошим растворителем для данного полимера, наблюдаются индивидуальные макромолекулы, расположенные дискретно по всему полю зрения. В хлороформе, ТХЭ и метиленхлориде, являющихся плохими растворителями для этого полимера, наряду с индивидуальными макромолекулами выявляются ассоциаты макромолекул, размер и форма которых различны для каждого растворителя. Результаты по исследованию растворов с помощью электронной микроскопии коррелируют с результатами приближенного расчета размеров макромолекул и с ранее полученными данными по исследованию полимида и его растворов [4]. Статистическая обработка результатов позволяет получить более полную информацию о структуре полимера в растворе, определить характер распределения макромолекул по размерам. Следовательно, метод препарирования разбавленных растворов с помощью нанесения микрокапель на поверхность слюды позволяет выявить форму и размер индивидуальных макромолекул полимера. Для выявления ассоциатов макромолекул полимера целесообразно привлекать другие физические методы исследования.

В заключение приносим благодарность С. А. Павловой и Г. И. Тимофеевой за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курбаналиев М., Тагер А. А., Древаль В. Е. Механика полимеров, 1968, № 2, с. 358.
2. Зубов П. И., Земцов А. И., Сухарева Л. А., Морозова Н. И. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 4, с. 686.
3. Белавцева Е. М., Сенькович О. И., Аскадский А. А., Казанцева В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 204.
4. Vinogradova S. V., Vygodskij Y. S., Koršak V. V., Spirina T. N. Acta Polymer., 1979, B. 30, № 1, S. 3.
5. Ruscher Ch. J. Polymer Sci., 1976, № 16, p. 2923.
6. Bachmann W. W., Schmitt-Fumian W. W., Hammel R., Lederer K. Makromolek. Chem., 1975, B. 176, S. 2603.
7. Сенькович О. И., Белавцева Е. М., Каменская Э. В., Клячко Ю. А. В кн.: Криогенные методы в электронной микроскопии. Тезисы докладов. Пущино: Ин-т биофизики АН СССР, 1977, с. 51.
8. Каргин В. А., Бакеев Н. Ф. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, № 2, с. 133.
9. Kostersitz G., Schulz G. V. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, S. 2438.
10. Hall C. E. J. Biophys. Biochem. Cytol., 1956, v. 2, p. 625.
11. Hall C. E., Doty P. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 6, p. 1269.
12. Белавцева Е. М., Гумаргалиева К. С., Чемерис И. И., Доновский-Янчук А. Г. Заводск. лаб., 1964, т. 30, № 12, с. 1478.
13. Киселев Н. А. Электронная микроскопия биологических макромолекул. М.: Наука, 1965, с. 147.
14. Pavlova S.-S. A., Timofeeva G. I., Ronova I. A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, p. 1175.
15. Ztzka Z. In: Czechoslovak conference on electron microscopy. Prague: Czechos. Acad. Sci., 1977, v. A, p. 422.
16. Чурочкина Н. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. химич. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1972.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР

Поступила в редакцию
23.II.1981