

УДК 541.64:539.2

**ЖИДКАЯ СУПЕРРЕШЕТКА И СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ
В РАСТВОРАХ ПОЛИАРИМИДОВ**

Надежин Ю.С., Чиппер П.

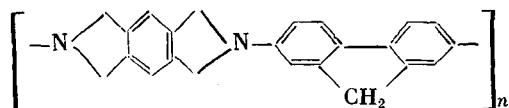
Исследованы молекулярная и надмолекулярная структуры растворов полиаримидокислот и пленок полиаримидов. Обнаружена сильная концентрационная зависимость структурных параметров растворов. Проанализирован процесс агрегации макромолекул в растворах средней и высокой концентрации. Обнаружено явление взаимной регулярной пространственной укладки макромолекул в растворе — образование жидкого суперкристалла.

В последние годы был получен ряд полимеров класса полиаримидов, имеющих высокие термические и механические свойства, что обуславливает их практическую ценность. Обычно изделия из полиаримидов получают путем выпаривания растворителя из раствора амидокислот, поэтому изучение структур растворов приобретает особенно важное значение, так как именно в растворе закладывается структура конечного продукта — пленки или волокна.

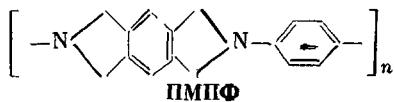
Ряд исследований [1, 2] показал существование упорядоченности нематического типа в волокнах и пленках полиаримидов, однако изучение структуры растворов, особенно в области средних и высоких концентраций, далеко неполно. Исследование низкомолекулярных и полимерных жидких кристаллов [3—5] дает основание ожидать некоторой упорядоченности в растворах полиаримидокислот исходя из сходства их химического строения с типичными низкомолекулярными жидкими кристаллами. Теория концентрированных растворов еще не создана, а работы по исследованию растворов полимеров в основном посвящены изучению характеристик отдельных макромолекул в условиях, приближающихся к бесконечному разбавлению. В области средних и высоких концентраций взаимодействие между соседними макромолекулами [6] становится значительным, появляются элементы взаимной упорядоченности. Определение типа и условий образования этих элементов очень важно, так как они являются «кирпичиками» будущего материала.

В связи с этим нами было проведено изучение растворов полиаримидокислот в области средних и высоких концентраций прямым структурно-чувствительным методом — методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

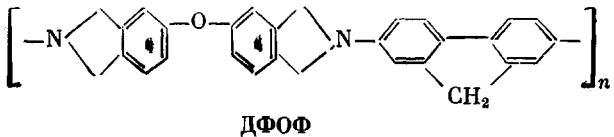
Для определения изменения структуры при переходе в конечный продукт — пленку полученные характеристики структуры растворов сопоставляли с характеристиками пленок, прогретых до температуры максимума кристалличности 350°. Исследовали следующие полимеры:



ПМФ



ПМПФ



Амидокислоты указанных полимеров синтезировали по методу, разработанному в ИВС АН СССР [7]. Синтез проводили в 10%-ном растворе в ДМФА. Для получения 5- и 2%-ного растворов исходный раствор разбавляли ДМФА. Перед исследованием растворы выдерживали сутки для исключения флюктуаций, возникновение которых возможно в процессе синтеза. Пленочные образцы прогревали до 350°, что соответствовало максимальной степени кристалличности. При прогревании образцы переходили в имидную форму. Исследование малоуглового рентгеновского рассеяния проводили в специальном капилляре на малоугловой камере «Кратки» в угловом диапазоне $5 \cdot 10^{-3} - 0,5 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует диапазону расстояний по формуле Вульфа – Брэгга $1200 \div 12 \text{ \AA}$.

Влияние Си K_{α} -линии (1,39 Å) учитывали математически по методу Циппера [8]. Измерение абсолютной интенсивности проводили методом стандартного образца [9–11]. В каждой точке измеряли $2 \cdot 10^4$ импульсов, что соответствовало статистическому отклонению 1,5%. Коллимационный пересчет проводили по методу Глатера [12] и Вонка [13].

На рис. 1 приведены экспериментальные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцами полиамидокислот и пленок ПМФ, ПМПФ и ДФОФ после введения поправок на точечный источник и вычета базовой линии на основании простой двухфазной теории рассеяния. Были определены радиус инерции макромолекулы или агрегата, содержащего несколько макромолекул (для простоты назовем эти объекты частицей), объем частицы V , удельная поверхность S/V и масса на единицу длины M_c . В области малых углов рассеяния, согласно закону Вульфа – Брэгга, рентгеновское рассеяние чувствительно к большим размерам и макромолекула (или агрегат макромолекул) выступает как единый элемент рассеяния. В этой области углов из графика Гинье для удлиненных частиц по наклону кривой в координатах $h \lg I \sim h^2$ определяли M_c .

$$M_c = \frac{2I(0)}{2I_e N P_0} \left[\frac{r^2}{D c(z_1 - v_1 \rho_2)^2} \right],$$

где $I(0)$ – интенсивность в нулевом угле; P_0 – интенсивность источника; I_e – интенсивность рассеяния одним электродом; r – радиус камеры; D – толщина образца; c – концентрация; z_1 – число молей, электронов на грамм растворенного вещества; v_1 – парциальный специфический объем; ρ_2 – электронная плотность растворителя; N – число Авогадро; λ – длина волны.

Радиус инерции определяли, используя всю кривую рассеяния через корреляционную функцию $\gamma(R)$, получаемую фурье-преобразованием экспериментальной зависимости углового распределения интенсивности $I(h)$

$$R_g = \frac{\int_0^\infty \gamma(R) R^4 dR}{\int_0^\infty \gamma(R) R^2 dR}, \quad \gamma(R) = 4\pi \int_0^\infty I(h) h^2 \frac{\sin(hR)}{h} dh$$

$$V = 2\pi^2 \frac{I(0)}{Q}, \quad S/V = w_2 \pi (\lim_{h \rightarrow \infty} h^4 I(h)) / Q$$

$$Q = \int_0^\infty h^2 I(h) dh, \quad h = (4\pi \sin \theta) / \lambda,$$

где $I(h)$ – интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния после коллимационного пересчета.

Согласно закону Порода, в двухфазной системе «хвост» кривой подчиняется закону $I(h) = K_1/(2\theta)^3 + K_2$, где $I(h)$ – интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния, не пересчитанная на точечный источник; K_2 – поправка на широкоугловое рассеяние. Введение этих поправок для полимеров особенно важно, так как типично «широкоугловые» рефлексы лежат в области малых углов из-за большой величины повторяющегося звена. K_1 и K_2 определяли по аппроксимированной методом наименьших квадратов прямой в области «хвоста» экспериментальной кривой рассеяния. Коэффициент корреляции подобранной прямой составлял величину не меньше 0,96, что свидетельствовало о применимости двухфазной модели к описанию структуры исследуемых образцов растворов и пленок.

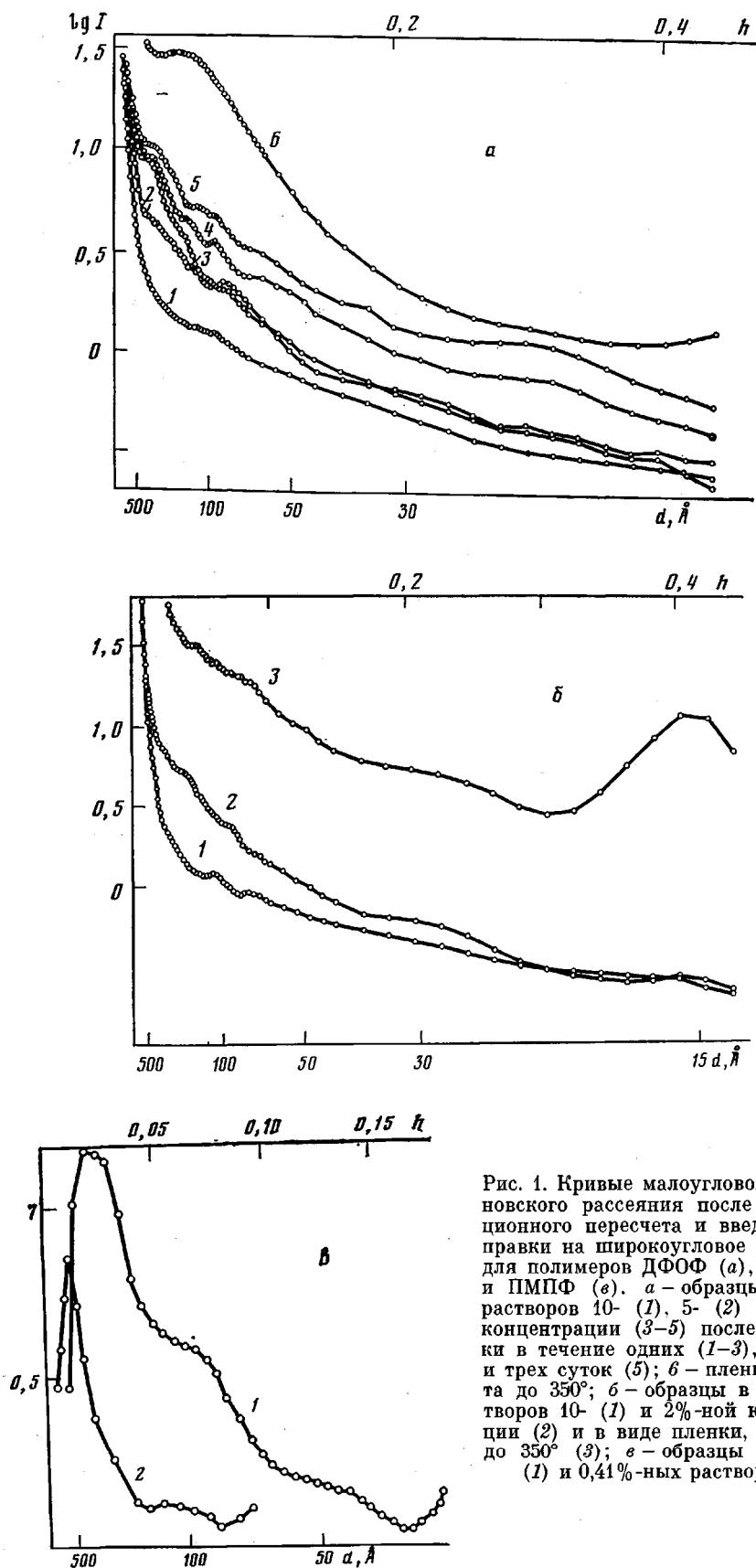


Рис. 1. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния после коллимационного пересчета и введения поправки на широкоугловое рассеяние для полимеров ДФОФ (а), ПМФ (б) и ПМПФ (в). а - образцы в виде растворов 10- (1), 5- (2) и 2%-ной концентрации (3-5) после выдержки в течение одних (1-3), двух (4) и трех суток (5); б - пленка прогрета до 350°; в - образцы в виде растворов 10- (1) и 2%-ной концентрации (2) и в виде пленки, прогретой до 350° (3); в - образцы в виде 5% и 0,41%-ных растворов (1) и (2)

Таблица 1

Значения R_g , M_c , V , S/V и параметров уравнения двухфазной системы растворов полиимидокислот различной концентрации и полиимидных пленок

Образец	R_g , Å	M_c	V , нм ³	S/V , м ² /см ³	K_1	K_2	K_K
ДФОФ							
2%-ный раствор	500	80	2350	4,8	0,847	0,948	0,997
5%-ный раствор	515	80	360	6,3	0,899	1,620	0,978
10%-ный раствор	400	63	250	6,2	0,911	1,161	0,982
пленка (350°)	165	—	700	3 w_2 *	8,63	7,20	0,991
ППФ							
2%-ный раствор	420	38	760	4,9	0,534	1,019	0,980
10%-ный раствор	440	27	870	4,85	0,771	0,685	0,971
пленка (350°)	260	—	3400	3,5 w_2 *	22,60	3,60	0,962
ПМПФ							
0,41%-ный раствор	59	—	—	—	0,761	0,925	0,972
5%-ный раствор	48	—	—	—	0,928	1,123	0,984

* Для пленок концентрация «частиц» w_2 неизвестна.

Полученные значения характеристики растворов полиимидокислот и пленок полиимидов приведены в табл. 1. Из приведенных данных следует, что радиус инерции мало меняется в зависимости от концентрации и уменьшается в 2–3 раза при переходе к пленке. Значения K_1 и K_2 у пленки выше. Это указывает на то, что в малоугловой области вклад в интенсивность рассеяния от неоднородностей на атомарном уровне — кристаллической решетке больше, чем вклад от типично «малоугловых» крупномасштабных неоднородностей, описываемых двухфазной моделью, т. е. пленки более однородны, чем раствор.

Значения R_g для полиимидокислот ПМФ и ДФОФ очень высоки, что дает основание предположить агрегацию макромолекул в растворе. На существование агрегации указывает также значение массы на единицу длины M_c . Для одиночной макромолекулы по химической формуле приближенная оценка M_c для полиимидокислоты ДФОФ дает величину $M_c \approx 450/25 = 20 \text{ \AA}^{-1}$ для ПМФ $M_c \approx 340/20 = 20 \text{ \AA}^{-1}$. За длину повторяющегося звена принято округленное значение суммы длин связей. Из сравнения вычисленных значений с экспериментальными (табл. 1) видно, что экспериментальные значения M_c выше вычисленных в 2 раза у ПМФ и в 4 раза у ДФОФ. Полученный результат указывает на сложность процесса агрегации. Взаимодействие между макромолекулами происходит не по простой схеме клубок — клубок, где клубки выступают как единое целое, а на масштабном уровне одиночных групп и связей, в результате чего образуются сложные узлы, включающие в себя участки нескольких макромолекул. Для получения более детальной информации о структуре раствора, содержащего агрегаты макромолекул, был проведен расчет функции распределения расстояний внутри частицы [14]. Расчет проведен для образцов ПМФ (10%-ный раствор) в интервале 50–1000 Å и для ПМПФ в интервале 30–300 Å.

Этот метод имеет то преимущество, что для вычисления трансформанты не требуется экстраполяция экспериментальной кривой в область малых и больших углов, что позволяет избежать искажений результата. Приведенные на рис. 2 функции распределения расстояний в частице согласуются с приведенными выше данными об агрегации. В работе [14] были рассчитаны теоретические функции распределения расстояний $D_n(R)$ для различных геометрических тел и их совокупности. Функции $D_n(R)$, подобные приведенным на рис. 2 и содержащие два максимума, соответствуют модели, содержащей как минимум два элемента, например эллипсоида. Безусловно, модель может содержать и большее количество элементов, однако экспериментальных данных для более тонкой детали-

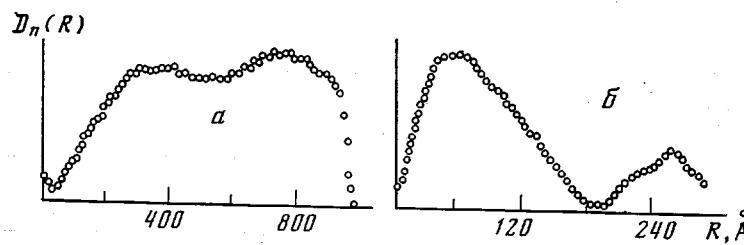


Рис. 2. Функции распределения расстояний в частице для 10%-ных растворов ПМФ (а) и 5%-ных растворов ПМПФ (б)

зации структуры недостаточно. Функции $D_n(R)$ показывают, что в растворах ПМФ и ПМПФ существует совокупность частиц с характерными размерами у ПМФ 250 и 800 Å, у ПМПФ 70 и 250 Å, причем эти размеры хорошо повторяются; отклонение от средних размеров невелико, в противном случае максимумы слились бы в один.

Из сопоставления со значениями R_g (табл. 1) видно, что метод вычисления радиуса инерции из фурье-трансформанты по обычному методу не чувствителен к тонким деталям структуры и результат соответствует среднему значению между максимумами функции $D_n(R)$.

На примере ДФОФ была исследована кинетика агрегации. 2%-ный раствор помещали в специальный капилляр в термостатируемую камеру при 4°. Малоугловое рентгеновское рассеяние измеряли через 1–3 суток. Радиусы инерции составляли 502, 495 и 570 Å и масса на единицу длины 79, 126 и 200 Å⁻¹ соответственно. Изменение R_g незначительно, тогда как значение M_c возрастает в 3 раза. Огромное значение M_c (в 10 раз больше, чем у одиночной молекулы) приводит к качественному изменению структуры раствора. Параметр жесткости агрегата резко повышается, что приводит к упорядочиванию на более высоком масштабном уровне. На малоугловых рентгенограммах появляется ряд максимумов. Благодаря высокой стабильности измерений удалось достоверно установить существование ряда максимумов и измерить их угловое положение. Вычисленные по формуле Вульфа – Брэгга соответствующие расстояния приведены в табл. 2. Видно, что значения d представляют собой ряд закономерно изменяющихся чисел. При изменении концентрации раствора ряд d также

Таблица 2

Расстояния, соответствующие рефлексам на зависимостях малоуглового рентгеновского поглощения, вычисленные по формуле Вульфа – Брэгга

Полимер	Расстояния (Å), соответствующие рефлексам					
	1	2	3	4	5	6
ДФОФ						
10%-ный раствор	—	—	87	—	—	—
5%-ный раствор	—	170	78	—	—	—
2%-ный раствор через 1 сут	—	215	123	78	27	19
2%-ный раствор через 2 сут	—	240	125	88	55	20
то же через 3 сут	480	215	105	86	57	20
пленка (350°)	—	—	108	—	—	—
ПМФ						
10%-ный раствор	—	200	100	76	—	—
2%-ный раствор	810	285	180	92	29	15
пленка (350°)	—	—	—	72	27	15
ПМПФ						
5%-ный раствор	—	270	95	45	—	—
0,41%-ный раствор	640	115	—	—	—	—

изменяется. Уменьшение концентрации приводит к появлению новых значений d .

Некоторые расстояния сохраняются и в пленке. Выдержка в течение 2 и 3 сут также улучшает степень упорядоченности растворов, все расстояния несколько увеличиваются, появляется новый максимум. У полимеров сложного строения и раньше наблюдали одиночные максимумы в области малых углов, однако целый ряд из шести закономерно расположенных рефлексов наблюдается впервые. Рефлексов недостаточно для надежной идентификации типа решетки, но сам факт их существования говорит о сложной трехмерной пространственной упорядоченности растворов полиамидокислот — жидкой суперрешетки.

Авторы выражают глубокую благодарность М. М. Котону за любезно предоставленные образцы и О. Кратки и С. Я. Френкелю за интерес к работе и ряд ценных советов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Надежин Ю. С. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 333.
2. Sidorovich A. V., Baklagina Yu. G., Nadejin Yu. S., Kenarov A. V., Adrova N. A., Florinsky F. S. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, v. 58, № 2, p. 359.
3. Усольцева В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, № 2, с. 122.
4. Шибаев В. П., Платэ Н. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, № 2, с. 165.
5. Вайнштейн Б. К., Чистяков И. Г. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, № 2, с. 131.
6. Цвектов В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. Успехи химии, 1983, т. 51, № 10, с. 1968.
7. Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 310.
8. Zipper P. Acta phys. austriaca, 1969, v. 30, № 1, p. 143.
9. Kratky O., Pilz I., Schmitz P. I. J. Colloid and Interfase Sci., 1966, v. 21, № 1, p. 24.
10. Pilz I., Kratky O. J. Colloid and Interfase Sci., 1967, v. 24, № 2, p. 211.
11. Pilz I. J. Colloid and Interfase Sci., 1969, v. 30, № 1, p. 140.
12. Glatter O. J. Appl. Cryst., 1977, v. 10, № 3, p. 415.
13. Vonk C. G. J. Appl. Cryst., 1975, v. 8, № 5, p. 340.
14. Glatter O., Kratky O. Small Angle X-ray scattering. N. Y.: Acad. Press, 1982.

Всесоюзный научно-исследовательский
проектно-конструкторский и технологический
аккумуляторный институт

Институт физической химии
при Градском университете

Поступила в редакцию
5.XI.1983

LIQUID SUPERLATTICE AND STRUCTURE OF MACROMOLECULES IN SOLUTIONS OF POLYARIMIDES

Nadezhin Yu. S., Zipper P.

Summary

Molecular and supermolecular structure of solutions of polyarimide acids and polyarimides films has been studied. The strong concentrational dependence of structural parameters of solutions was found. The aggregation of macromolecules in solutions of medium and high concentration was analysed. The phenomenon of mutual regular three-dimensional packing of macromolecules in solution — the formation of liquid supercrystal — was observed.