

УДК 541.64:535.5:532.77

**ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ УМЕРЕННО  
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ**

Силинская И. Г., Каллистов О. В., Светлов Ю. Е.,  
Кудрявцев В. В., Сидорович А. В.

Методом рассеяния поляризованного света с использованием статистической теории Стейна — Вильсона проведено исследование структуры умеренно концентрированных растворов трех полиамидокислот: поли-(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты (I), поли-(4,4'-фенилен)пиromеллитамидокислоты (II) и полиамидокислоты на основе 3,3'-4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и 4,4'-бис-(4'-аминофенокси)дифенилсульфона (III) в ДМФА. Получено соотношение, связывающее макромолекулярную оптическую анизотропию со статистическими параметрами, характеризующими оптическую анизотропию конденсированных систем. Показано, что в растворах III не происходит взаимного упорядочения и укладки макромолекул. В растворах I зарождение и развитие надмолекулярных образований происходит в области умеренно концентрированных растворов. Этот эффект еще более ярко выражен в растворах II, обладающих повышенной тенденцией к образованию агрегатов.

В связи с широким использованием концентрированных растворов полиамидокислот в практике все большую актуальность приобретают исследования их морфологии [1], которая в свою очередь зависит от структуры и свойств изолированных макромолекул. В то же время характер межмолекулярного взаимодействия должен оказывать специфическое влияние на взаимное расположение и укладку цепей в концентрированном растворе [2]. Сопоставление макромолекулярных и надмолекулярных структурных характеристик концентрированных растворов полимеров с различной жесткостью молекулярной цепи было сделано нами ранее на основе измерений изотропного рассеяния света [3]. Однако макромолекулы ПАК обладают значительной собственной оптической анизотропией [4], которая обусловливает существование деполяризованной компоненты в молекулярном рассеянии света. В свою очередь надмолекулярные структуры вследствие упорядоченной укладки макроцепей в концентрированных растворах ряда ПАК также дают дополнительный вклад в анизотропное рассеяние света [5].

В настоящей работе процессы зарождения и развития анизотропных надмолекулярных структур в концентрированных растворах ПАК изучены методом рассеяния поляризованного света с использованием анизотропной компоненты.

Расчет параметров, характеризующих оптическую анизотропию концентрированных растворов, проводили на основе статистической теории Стейна — Вильсона [6] для макроизотропных систем с учетом корреляций флуктуаций в ориентации анизотропных рассеивающих элементов объема.

В работе [6] получено следующее выражение для рэлеевского отношения горизонтально поляризованной компоненты рассеянного света при вертикальной поляризации падающего:

$$H_v = \frac{64\pi^5}{15\lambda^4} \delta^2 \int_0^\infty f(r) \frac{\sin hr}{hr} r^2 dr \quad (1)$$

Здесь  $f(r) = \langle (3 \cos^2 \varphi_{ij} - 1)/2 \rangle$  — функция корреляции флуктуаций ориентации;  $\varphi_{ij}$  — угол между направлениями главных оптических осей элементов объема  $i$  и  $j$  (среднее значение берется по всем парам объемных элементов  $i$  и  $j$ , расположенных на расстоянии  $r_{ij}$ );  $h = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$ ;  $\lambda$  — длина волны света в вакууме;  $n$  — средний показатель преломления рассеивающей среды;  $\theta$  — угол рассеяния света;  $\delta^2$  — средний квадрат плотности оптической анизотропии рассеивающих элементов объема.

Если корреляции в ориентации рассеивающих элементов объема локализуются в пределах областей, малых в сравнении с длиной световой волны, тогда  $f(r) \neq 0$  только при  $hr \approx \sin hr$ . Этот случай практически реализуется в разбавленных растворах полимеров не слишком большой ММ в отсутствие надмолекулярной упорядоченности.

Тогда уравнение (1) примет следующий вид:

$$H_v = \frac{64\pi^5}{15\lambda^4} \delta^2 \int_0^\infty f(r) r^2 dr \quad (1a)$$

Используя в этом уравнении функцию корреляции вида  $f(r) = e^{-r/a}$  [7], где  $a$  — средний радиус корреляции флуктуаций ориентации рассеивающих элементов, после интегрирования получим

$$H_v = \frac{16\pi^4}{15\lambda^4} 8\pi a^3 \delta^2 \quad (2)$$

В случае невзаимодействующих изолированных частиц, малых в сравнении с длиной световой волны, модельный подход к рассмотрению рассеяния света приводит к следующему выражению для интенсивности анизотропной компоненты [8]:

$$H_v = \frac{16\pi^4}{15\lambda^4} N_0 \langle \gamma^2 \rangle, \quad (3)$$

где  $N_0$  — число частиц в единице объема;  $\langle \gamma^2 \rangle$  — среднеквадратичная оптическая анизотропия частицы.

Анизотропное рассеяние от раствора конечной концентрации взаимодействующих частиц (формула (2)), характеризуемое статистическими параметрами  $a$  и  $\delta$ , будем описывать как рассеяние от разбавленного раствора изолированных невзаимодействующих частиц (формула (3)), обладающих некоторой эффективной оптической анизотропией  $\gamma_{\text{эфф}}$ . Выражая в формуле (3)  $N_0$  через концентрацию с полимера в растворе  $N_0 = cN_A/M$  ( $M$  — молекулярная масса,  $N_A$  — число Авогадро) и приравнивая (2) и (3), получим для эффективной оптической анизотропии

$$\gamma_{\text{эфф}} = \sqrt{\frac{8\pi a^3 M}{N_A} \cdot \frac{\delta^2}{c}} \quad (4)$$

Величина  $\gamma_{\text{эфф}}$  зависит от концентрации полимера в растворе, но при бесконечном разбавлении должна совпадать со среднеквадратичной анизотропией макромолекул  $\langle \gamma^2 \rangle^{0.5}$ . В этом случае в качестве элементарного рассеивающего объема в теории [6] рассматриваются объемы  $v$  рассеивающих макромолекул и  $\delta^2 = \langle \gamma^2 \rangle/v^2$ . Тогда из соотношения (4) получим  $8\pi a^3 = v$ . Для частного случая раствора малых в сравнении с длиной световой волны макромолекул в конформации гауссова клубка, т. е. при  $v = 0,36(6R_g^2)^{1/2}$  получаем соотношение между средним радиусом корреляции флуктуаций ориентации  $a$  и среднеквадратичным радиусом инерции молекулярного клубка  $(R_g^2)^{0.5}$ :  $a \approx 0,6(R_g^2)^{0.5}$ .

В работе исследовали растворы в ДМФА трех полiamидокислот: поли( $4,4'$ -оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты (ПАК ПМ) с  $M = 140\,000$ , поли( $4,4'$ -фенилен)пиromеллитамидокислоты (ПМ ПФ) с  $M = 32\,000$  и полiamидокислоты на основе  $3,3',4,4'$ -тетракарбокисдифенил-оксида и  $4,4'$ -бис-( $4''$ -аминофенокси)дифенилсульфона (ДФО СОД) с  $M = 40\,000$ . ПАК ПМ и ПМ ПФ обладают существенно различной жестко-

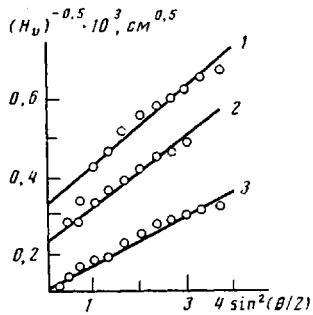


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $(H_v)^{-0.5}$  от  $4 \sin^2(\theta/2)$  для растворов ПМ ПФ при концентрации 0,64 (1), 2,2 (2) и 10 г/дл (3) в ДМФА

Рис. 2. Зависимость  $\gamma_{\text{эф}}^c$  от концентрации растворов ПАК ПМ (1) и ДФО СОД (2) в ДМФА. Соответствующие расчетные значения оптической анизотропии сегмента обозначены штриховыми линиями 1' и 2'

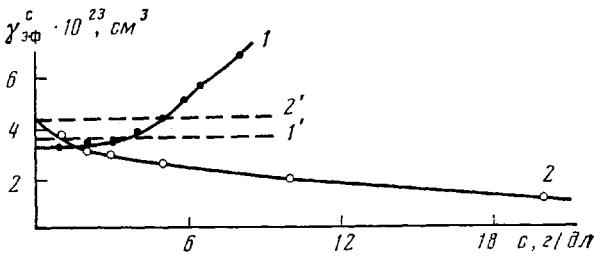


Рис. 2

стью молекулярной цепи, их сегменты Куна составляют соответственно 30 и 200 Å [9]. Напротив, равновесная гибкость цепей ПАК ПМ и ДФО СОД практически одинакова [10], но при этом ДФО СОД обладает той особенностью, что в отличие от ПАК ПМ и ПМ ПФ в твердом состоянии не образует мезоморфной структуры [3]. Следует иметь в виду, что для изученных образцов ПАК критические концентрации перекрывания молекулярных клубков лежат в интервале от 0,2 до 0,4 г/дл.

Рассеяние света растворами полiamидокислот измеряли на приборе ФПС-3М в интервале углов 30–150° при длине волны падающего света  $\lambda=578$  нм. Линейность экспериментальных зависимостей величины  $1/\sqrt{H_v}$  от  $\sin^2(\theta/2)$  для растворов ПАК концентрации выше 1 г/дл (рис. 1) оправдывала использование для изученных систем корреляционной функции вида  $e^{-r/a}$  при расчете параметров  $b$  и  $a$  по уравнению (1). Величину  $\gamma_{\text{эф}}$  для растворов ПАК различной концентрации рассчитывали по формуле (4) с использованием соответствующих экспериментальных значений  $b$  и  $a$ .

Для гибкоцепных полiamидокислот ПАК ПМ и ДФО СОД, подставляя в формулу (4) экспериментальные значения  $b$  и  $a$ , а также величины ММ сегментов, мы рассчитали концентрационную зависимость эффективной оптической анизотропии сегмента  $\gamma_{\text{эф}}^c$  (рис. 2). Штриховой линией на рис. 2 помечены величины оптической анизотропии сегмента Куна для ПАК ПМ и ДФО СОД, рассчитанные по аддитивной валентно-оптической схеме [4] с учетом анизотропии формы сегмента. Для ДФО СОД наблюдается монотонное уменьшение  $\gamma_{\text{эф}}^c$  с ростом  $c$ . Это соответствует экспериментальным данным работы [11], где показано, что для ряда гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе концентрационная зависимость  $H_v/c$  аппроксимируется прямой с отрицательным наклоном. Как известно из рентгенографических данных [5], в ДФО СОД в твердой фазе не наблюдается возникновения упорядоченных структур. Таким образом, при отсутствии надмолекулярной упорядоченности межмолекулярное взаимодействие с ростом концентрации проявляется в уменьшении суммарной интенсивности рассеянного света, а значит, и величины  $\gamma_{\text{эф}}^c$ . Как видно из рис. 2, в пределе к бесконечному разбавлению экспериментальное значение  $\gamma_{\text{эф}}^c$  для ДФО СОД близко к величине оптической анизотропии сегмента, рассчитанной по валентно-оптической схеме.

Поскольку ДМФ является хорошим растворителем для ПАК ПМ [9], можно было бы ожидать, что с ростом концентрации раствора величина  $\gamma_{\text{эф}}^c$  для ПАК ПМ также начнет уменьшаться. Однако, как видно из рис. 2, для растворов ПАК ПМ в интервале концентраций 1–3 г/дл экспериментальная величина  $\gamma_{\text{эф}}^c$  не зависит от  $c$  и соответствует расчетному значению оптической анизотропии сегмента изолированной макромолекулы. С ростом концентрации в отличие от ДФО СОД величина  $\gamma_{\text{эф}}^c$  для

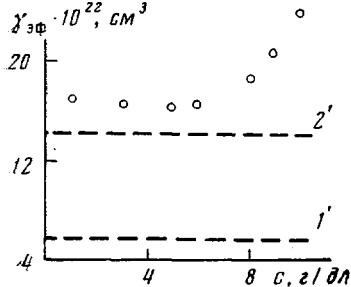


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость эффективной оптической анизотропии от концентрации растворов ПМ ПФ в ДМФА. Расчетные значения молекулярной оптической анизотропии ПМ ПФ в конформации клубка и жесткого стержня обозначены штриховыми линиями \$1'\$ и \$2'\$ соответственно

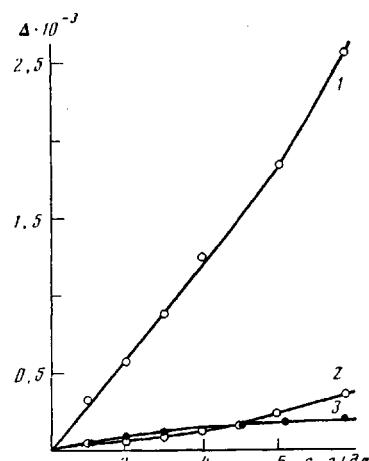


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость оптической анизотропии единицы объема от концентрации растворов ПМ ПФ (1), ПАК ПМ (2) и ДФО СОД (3) в ДМФА

ПАК ПМ начинает увеличиваться. Можно предположить, что с ростом концентрации в растворе ПАК ПМ наблюдается появление ближнего ориентационного порядка, которое сначала компенсирует уменьшение \$\gamma\_{\text{эф}}\$, а затем вызывает ее рост.

На рис. 3 представлена концентрационная зависимость эффективной оптической анизотропии макромолекулы ПМ ПФ, имеющей сегмент Куна \$A=200 \text{ \AA}\$, т. е. содержащей 5,4 сегмента в составе цепи [9]. Штриховыми линиями на рис. 3 помечены рассчитанные по аддитивной валентно-оптической схеме с учетом анизотропии формы сегмента значения оптической цепи ПМ ПФ в конформации клубка (прямая 1) и жесткого стержня (прямая 2).

Как видно из рис. 3, экспериментальные значения \$\gamma\_{\text{эф}}\$ даже для растворов ПМ ПФ малых концентраций превышают наибольшее возможное значение оптической анизотропии макромолекулы в полностью вытянутой конформации. Таким образом, можно предположить, что во всех изученных растворах ПМ ПФ присутствует некоторое количество ассоциатов, определяющих высокие значения эффективной оптической анизотропии, существенно преосходящие анизотропию макромолекул. С ростом концентрации наблюдается дальнейшее увеличение \$\gamma\_{\text{эф}}\$, что связано с ростом анизотропных структур в растворе. Это обстоятельство способствует, по-видимому, появлению в полимере мезоморфной структуры в твердом состоянии [5].

Для наглядного сопоставления структуры концентрированных растворов ПАК с различной жесткостью молекулярной цепи удобнее от анизотропии сегмента или макромолекулы перейти к анизотропии единицы объема \$\Delta = \gamma\_{\text{эф}} N\_0 = \gamma\_{\text{эф}} \frac{c N\_A}{M}\$.

На рис. 4 представлена зависимость величины \$\Delta\$ от концентрации для растворов ПАК ПМ, ПМ ПФ и ДФО СОД. Как мы видели из рис. 2, для растворов ДФО СОД и ПАК ПМ при бесконечном разбавлении величина анизотропного рассеяния света определяется оптической анизотропией сегментов цепи, для ПАК ПМ наблюдается дополнительное рассеяние, обусловленное упорядоченностью раствора, которое проявляется при больших концентрациях. Из рис. 4 видно, что в области \$c < 3 \text{ г/дл}\$ зависимость \$\Delta\$ от \$c\$ прямолинейна. При увеличении концентрации экспери-

ментальные точки для ДФО СОД лежат ниже, а для ПАК ПМ, в растворах которой начинается упорядочение, выше начальной прямой. Экспериментальные значения  $\Delta$  для ПМ ПФ при всех изученных концентрациях раствора лежат существенно выше, чем для ПАК ПМ, хотя величины оптической анизотропии их мономерных звеньев из расчетов по валентно-оптической схеме ( $120 \cdot 10^{-25}$  и  $160 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  соответственно) сопоставимы по порядку величины. Таким образом, существенная жесткость молекулярной цепи ПМ ПФ, а также повышенная тенденция ее макромолекул к упорядочению в растворе обусловливают более высокие значения оптической анизотропии единицы объема растворов ПМ ПФ и более сильную концентрационную зависимость  $\Delta$  по сравнению с ПАК ПМ и ДФО СОД.

Таким образом, рассмотрение рассеяния света растворами полиамидо-кислот позволяет сделать вывод о том, что в растворах ДФО СОД не происходит взаимного упорядочения и укладки макромолекул. В растворах ПАК ПМ, имеющей массивный жесткий участок в повторяющейся мономерной единице, зарождение и развитие надмолекулярных анизотропных образований происходит в области умеренно концентрированных растворов. Этот эффект еще более ярко выражен в растворах ПМ ПФ, обладающей повышенной жесткостью молекулярной цепи, а вследствие этого — повышенной тенденцией к образованию ассоциатов, что влечет за собой присутствие анизотропных структур в еще более разбавленных растворах.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 308 с.
- Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2163.
- Каллистов О. В., Кривобоков В. В., Калинина Н. А., Силинская И. Г., Кутузов Ю. И., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 5, с. 968.
- Магарик С. Я., Тимофеева Г. Э., Бессонов М. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 581.
- Сидорович А. В., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Лаврентьев В. К., Светличный В. М., Силинская И. Г., Александрова Е. П., Котон М. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 8, с. 565.
- Stein R. S., Wilson P. R. J. Appl. Phys., 1962, v. 33, № 6, p. 1914.
- Dettenmaier M., Fischer E. W. Makromolek. Chem., 1976, B, 177, № 4, S. 1185.
- Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
- Kallistov O. V., Svetlov Yu. E., Silinskaya I. G., Sklizkova V. P., Kudriavtsev V. V., Koton M. M. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, p. 1103.
- Эскин В. Е., Барановская И. А., Дьяконова Н. В., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Светличный В. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 363.
- Пискарева Е. П., Эренбург Е. Г., Еремина М. А., Долгоплоск С. Б., Поддубный И. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2483.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19.III.1985

#### OPTICAL ANISOTROPY OF MODERATELY CONCENTRATED SOLUTIONS OF POLYAMIDE ACIDS

Silinskaya I. G., Kallistov O. V., Svetlov Yu. Ye.,  
Kudryavtsev V. V., Sidorovich A. V.

#### Summary

The structure of moderately concentrated solutions of three polyamide acids: poly-(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitimide acid (I), poly-(4,4'-phenylene)pyromellitimide acid (II), polyamide acid on the basis of 3,3',4,4'-tetracarboxy diphenyl oxide and 4,4'-bis-(4"-aminophenoxy)diphenyl sulfone (III) in DMFA has been studied by polarized light scattering using the statistical theory of Stein-Wilson. The relation between molecular optical anisotropy and statistical parameters characterizing optical anisotropy of condensed systems has been derived. The absence of mutual ordering and packing of macromolecules in solutions of III is shown. In solutions of I the nucleation and development of supermolecular formations proceeds in the region of moderately concentrated solutions. This effect is yet more pronounced in solutions of II having the elevated tendency to form aggregates.