

УДК 541.64:535.5:532.77

© 1990 г. Н. А. Калинина, О. В. Каллистов, Н. П. Кузнецов,
 Т. В. Батракова, К. А. Ромашкова, В. А. Гусинская,
 А. В. Сидорович

**РАССЕЯНИЕ СВЕТА И СТРУКТУРА
 УМЕРЕННО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ
 И ПЛЕНОК ПОЛИАМИДОИМИДА**

Методом рассеяния поляризованного света изучена структура разбавленных и умеренно концентрированных растворов полиамидоимида на основе диаминодифенилового эфира в N-метилпирролидоне, а также пленок, приготовленных из полимера в чистом растворителе и смеси с осадителем. Для сравнительного анализа структуры исследованы также растворы высокомолекулярной фракции ПММА и полiamидокислоты в хороших растворителях. С изменением концентрации радиусы корреляции флуктуации поляризуемости растворов проходят через максимум, объясняемый процессами ассоциации. Переход из растворов в твердую фазу сопровождается существенным увеличением значений среднего квадрата флуктуации поляризуемости, отражающим рост гетерогенности системы, а также увеличением среднеквадратичной оптической анизотропии.

Ароматические полиамидоимиды (ПАИ) обладают рядом ценных физико-механических свойств, обеспечивающих их использование в различных отраслях промышленности в качестве термостабильных покрытий и адгезивов. ПАИ растворимы в амидных растворителях, что дает определенные преимущества при переработке их в изделия.

Структурные особенности ПАИ в твердом состоянии были изучены ранее [1]; в частности, методом термомеханического анализа было показано существенное отличие образцов ПАИ от аморфных и кристаллизующихся гибкоцепных полимеров.

Подробное изучение гидродинамики изолированных макромолекул ПАИ в растворе было проведено в работе [2]. Определенная в этой работе величина статистического сегмента Куна $A=50 \text{ \AA}$ характерна для полужестких макромолекул при небольшом количестве мономерных единиц в сегменте ($\sim 2,5$), что наблюдается для предельно гибких полимерных цепей.

Химическая структура ПАИ — наличие фталimidных и фталамидных групп в скелете цепи — предполагает существование специфических взаимодействий между макромолекулами по типу водородных связей, что находит отражение в данных ИК-спектроскопии [1] для полимера в блоке. Эти результаты позволяют предполагать, что морфология умеренно концентрированных растворов ПАИ, отражающая, с одной стороны, особенности поведения изолированных цепей и, с другой — определяющая свойства полимера в блоке, должна дать дополнительную информацию о связи химической структуры и свойств ПАИ.

Прямая информация о морфологии разбавленных и умеренно концентрированных растворов, а также пленок может быть получена с помощью метода рассеяния поляризованного света.

В настоящей работе угловые ($30\text{--}150^\circ$) зависимости вертикальной и горизонтальной компонент рассеянного света измеряли по методике [3] на фотогониодиффузометре ФПС-ЗМ. Количественную оценку параметров рассеивающей среды проводили в рамках статистической теории [4]. Такая интерпретация экспериментальных данных позволила определить: из зависимости изотропной V_0 компонен-

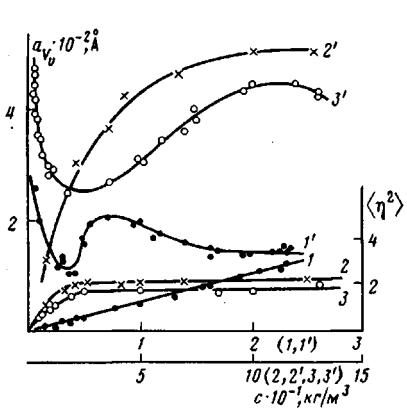


Рис. 1

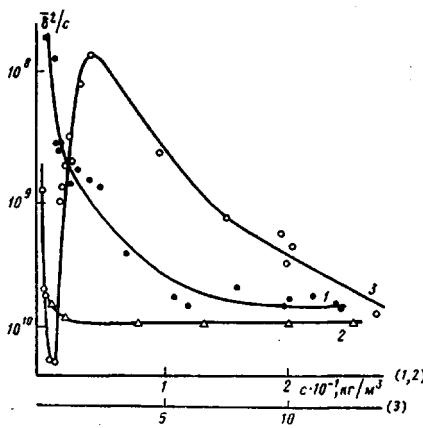


Рис. 2

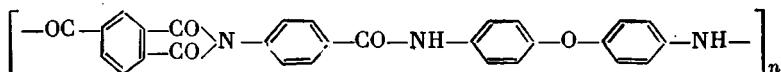
Рис. 1. Концентрационные зависимости статистических параметров $\langle \eta^2 \rangle$ (1–3) и $a_{v_0} \cdot 10^{-2}$ (1'–3') разбавленных и умеренно концентрированных растворов полимеров: 1 и 1' – фракции ПММА в МЭК, $M=2,5 \cdot 10^6$, $A=18 \text{ \AA}$. При $0 < c < 0,3 \text{ кг/м}^3$ значения $\langle \eta^2 \rangle \approx 10^9$; 2 и 2' – ПАК ПМБ в ДМФА, $M=4 \cdot 10^4$, $A=50 \text{ \AA}$, при $0 < c < 1,3 \text{ кг/м}^3$ значения $\langle \eta^2 \rangle \approx 10^{10}$; 3 и 3' – ПАИ ДАДФЭ в МП, $M=3 \cdot 10^5$, $A=50 \text{ \AA}$, при $0 < c < 1,3 \text{ кг/м}^3$ значения $\langle \eta^2 \rangle \approx 10^{10}$

Рис. 2. Концентрационные зависимости δ^2/c для растворов различных полимеров: 1 – ПММА в МЭК ($0 < c < 0,3 \text{ кг/м}^3$); 2 – ПАК ПМБ в ДМФА и 3 – ПАИ ДАДФЭ в МП для $0 < c < 1,3 \text{ кг/м}^3$

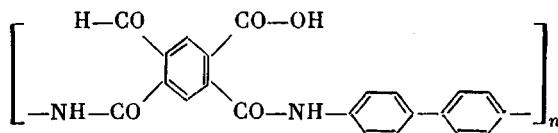
ты рассеяния от угла рассеяния средний квадрат флуктуации средней поляризуемости рассеивающего микрообъема $\langle \bar{\eta} \rangle^2$ и радиус корреляции поляризуемости a_{v_0} ; из зависимости анизотропной H_0 компоненты рассеяния от угла рассеяния квадрат средней оптической анизотропии δ^2 и радиус корреляции ориентации оптических осей рассеивающих элементов объема a_H .

В работах [5, 6] показано, что параметры изотропной структуры связаны с размерами макромолекул или ассоциатов и со средней флуктуацией концентрации $\langle \bar{v}(c)^2 \rangle$, а характер зависимости параметров анизотропной структуры от c позволяет прогнозировать возможный тип мезоморфного порядка полимерной системы в конденсированном состоянии.

Объектом исследования служили разбавленные и умеренно концентрированные растворы, а также пленки ПАИ типа



Растворы очищали на ультрацентрифуге в течение 40 мин при скорости вращения ротора 40 000 об/мин. Полимер синтезировали по методике [7]. Инкремент показателя преломления в N-метилшиллородионе (МП) $\Delta n/\Delta c=0,306$ определяли на рефрактометре ИРФ-23. ММ, равную $3 \cdot 10^5$, находили методом двойной экстраполяции к нулевому углу рассеяния и к $c=0$. Исследованный образец полiamидокислоты (ПАК) на основе пиromеллитового ангидрида и бензидина имел $M=4 \cdot 10^4$, определенную методом светорассеяния, $\Delta n/\Delta c=0,22$ в ДМФА, статистический сегмент Куна $A=50 \text{ \AA}$.



Фракция ПММА с $M=2,5 \cdot 10^6$ и $A=18 \text{ \AA}$ использовалась в качестве модельного образца типичного гибкоцепного полимера.

Высокое значение показателей степени в уравнениях типа Марка – Куна – Хаувинка [2] $\alpha=0,86$ для ПАИ в МП указывает, с одной стороны, на повышенную жесткость полимерной цепи, а с другой – на термодинамическую неидеальность его растворов. В связи с этим размеры макромолекул ПАИ в хорошем растворителе оказываются существенно большими, чем в θ -растворителе. Использование соотношения Стейна [4] $a_{v_0}=\sqrt{\bar{R}_g^2}/\sqrt{6}$ при $c=0$ дает значение $a_{v_0}=470 \text{ \AA}$. Концентрационные за-

висимости a_{v_0} , приведены на рис. 1. Для ПАИ (кривая 3') экстраполяционное значение a_{v_0} ($c=0$) совпадает с рассчитанным по формуле, приводимой в работе [4].

Сравнительные данные параметров, характеризующих размеры макромолекул различных гибкоцепных полимеров в хороших растворителях в области малых и умеренных концентраций, изучались в работе [8]. В настоящей работе зависимости a_{v_0} от c для изученного образца ПММА в МЭК имеют аналогичный характер (рис. 1, кривая 1'), повторяя данные Бенуа в области концентраций вплоть до $0,08 \text{ кг}/\text{м}^3$. Статистический параметр a_{v_0} , сначала уменьшается до величин, равных $\sqrt{R_g^2}/\sqrt{6}$, соответствующих невозмущенным размерам макромолекул в θ -условиях [5, 6, 9]. Затем, очевидно вследствие включения макромолекул в межмолекулярные ассоциативные образования, наблюдается рост величины статистического параметра от 100 до 200 Å. Дальнейшее увеличение концентрации приводит, по-видимому, к уменьшению объема ассоциата за счет известного [9] эффекта сокращения размеров составляющих его макромолекул и, как следствие, к уменьшению a_{v_0} , характеризующего размер образования. При этом флуктуация поляризуемости $\langle \eta^2 \rangle$ ПММА линейно растет в изученной области c (рис. 1, кривая 1).

Изменения a_{v_0} с концентрацией для растворов ПАИ, приведенные на рис. 1 (кривая 3), показывают, что данный полимер в хорошем растворителе формирует структуру разбавленных и умеренно концентрированных растворов аналогично гибкоцепному ПММА. Однако имеются существенные различия, а именно: 1) в области концентраций меньше c_{kp} ($0,02 \text{ кг}/\text{м}^3$), соответствующей равенству концентраций мономерных звеньев ПАИ внутри клубка и в растворе, a_{v_0} уменьшается, но превосходит $(a_{v_0})_{\text{расчет}} = \sqrt{R_g^2}/\sqrt{6} = 118 \text{ \AA}$, где R_g – радиус инерции макромолекулы, рассчитанный по известной формуле Флори; 2) в области $c > c_{kp}$ этот параметр структуры увеличивается от 250 до 400 Å, что отражает тенденции макромолекул ПАИ к образованию ассоциатов вследствие взаимодействия функциональных групп (рис. 1, кривая 3'). В целом размеры надмолекулярных образований в растворах ПАИ превосходят величины ассоциатов в растворах ПММА, хотя составляющие их макромолекулы обладают существенно меньшей массой для ПАИ и большей жесткостью.

В этой связи представляло интерес сравнить изотропную структуру растворов ПАИ в МП со структурными особенностями умеренно концентрированных растворов ПАК [5, 6]. На примере изученного образца ПАК ПМБ, имеющего одинаковую жесткость с макромолекулами ПАИ, можно видеть принципиальные отличия в формировании структуры ПАК (рис. 1, кривая 2'). Особенности химической структуры: наличие амидных и карбоксильных групп в скелете ПАК, наличие полизелектролитных эффектов в среде термодинамически хорошего растворителя и, как следствие, проявление сильных специфических межмолекулярных взаимодействий – приводят к образованию крупных (более 400 Å) ассоциатов уже при концентрациях, меньших c_{kp} . Данные других исследований [10, 11] свидетельствуют о наличии в разбавленных растворах ПАК образований, превышающих размеры макромолекул в полностью вытянутой конформации. Доминирующая роль кооперативных явлений в ПАК уже в области $c < c_{kp}$ приводит к тому, что характерная для гибкоцепных полимеров область уменьшения макромолекулярных размеров с ростом c в предположительно истинном растворе либо отсутствует, либо выражается в «плато» [12]. Известное соотношение Стейна $a_{v_0} = \sqrt{R_g^2}/\sqrt{6}$ для ПАК выполняется при $c=0$.

Концентрационные зависимости статистического параметра $\langle \eta^2 \rangle$ для ПАК и ПАИ имеют аналогичный характер (рис. 1, кривые 2, 3). Однако следует иметь в виду, что для сравнения различных полимерных систем

необходим учет оптического фактора [13] $K = \frac{n_D^2}{4\pi^2} \left(\frac{dn_D}{dc} \right)^2$ тогда $\langle \eta^2 \rangle = -K \langle (\Delta c)^2 \rangle$, где $\langle (\Delta c)^2 \rangle$ – среднеквадратичная величина флуктуации

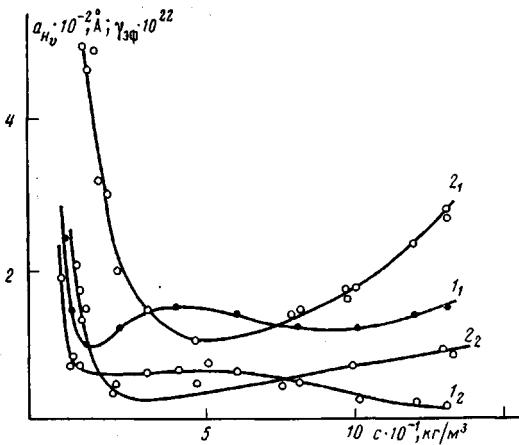


Рис. 3. Микроанизотропная структура растворов ПАИ: 1_1 и 1_2 – зависимости эффективной оптической анизотропии γ_{ϕ} от c , рассчитанных по работе [14], для микроупорядоченных областей, характеризующихся радиусами корреляции ориентации a_{H_1} и a_{H_2} соответственно; 2_1 и 2_2 – зависимости параметров $a_{H_{11}}$ и $a_{H_{12}}$

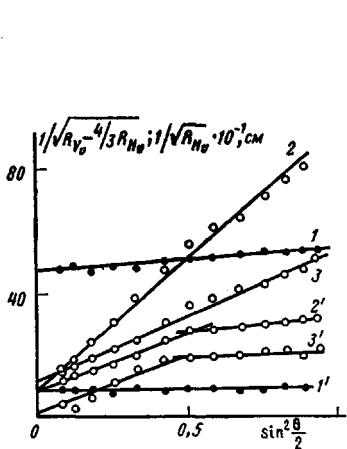


Рис. 4

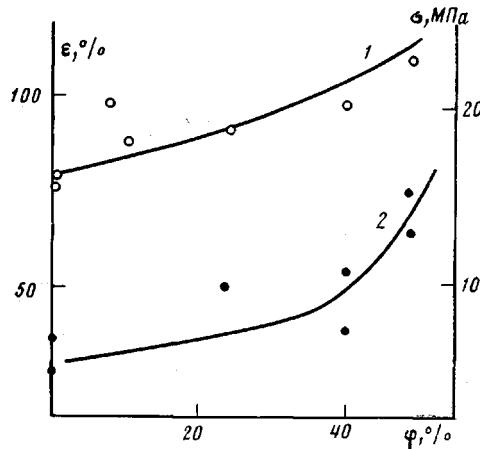


Рис. 5

Рис. 4. Экспериментальные значения вертикальной $1/\sqrt{R_V - 4/3 R_H}$ ($1-3$) и горизонтальной $1/\sqrt{R_H}$ компонент рассеянного света от угла рассеяния θ для растворов ПММА в МЭК, $c=0,2$ кг/м 3 ($1, 1'$); ПАИ в МП при $c=10$ ($2, 2'$) и $1,3$ кг/м 3 ($3, 3'$)

Рис. 5. Прочностные характеристики пленок ПАИ ДАДФ в зависимости от добавки осадителя φ толуола; 1 – разрывное напряжение σ , 2 – относительное удлинение при разрыве ϵ

концентрации. Предельные значения $\langle(\Delta c)^2\rangle$ составляют 16,6 и 3,9 кг 2 /м 6 для ПАК и ПАИ соответственно.

Имеет место также соотношение $\langle\eta^2\rangle = \alpha c \frac{N_A}{M}$, где α – поляризуемость частицы, N_A – число Авогадро, M – молекулярная масса; это обстоятельство предполагает меньшие флуктуации поляризуемости (плотности) для более высокомолекулярного ПАИ. Существование предельных значений для $\langle\eta^2\rangle$ в области $c > 0,025$ кг/м 3 для ПАИ и ПАК определяется, по-видимому, характером межмолекулярных взаимодействий в концентрированных растворах, что приводит к завершению формирования флуктуационной сетки в данной области концентраций обоих полимеров.

Характер межмолекулярного взаимодействия неизбежно должен оказывать специфическое влияние на взаимное расположение и укладку

цепей в концентрированных растворах изучаемых полимеров. Макромолекулы ПАК и ПАИ обладают значительной собственной оптической анизотропией [2, 14], которая обуславливает существование деполяризованной компоненты в молекулярном рассеянии света. Массивные макромолекулы ПММА также делают вклад в анизотропное рассеяние, составляющий 1,3% от величины изотропной компоненты рассеянного света (рис. 2, кривая 1).

В работе [14] анизотропное рассеяние от раствора конечной концентрации, характеризуемое статистическими параметрами a_{n_0} и δ^2 , описывается как рассеяние от частиц, обладающих некоторой эффективной оптической анизотропией γ_{eff} . Эта величина зависит от концентрации полимера в растворе, но при бесконечном разбавлении совпадает со среднеквадратичной анизотропией макромолекулы, что и подтверждается экспериментальными данными для ПАИ (рис. 3, кривая 1₁). Зависимости интенсивностей горизонтальной компоненты рассеянного света от угла рассеяния для ПАИ, приведенные на рис. 4 (кривые 2' и 3'), указывают на существование по крайней мере двух значений a_{n_0} ($a_{n_{01}}$ и $a_{n_{02}}$) для каждой конечной концентрации ПАИ в МП (рис. 3). Этому соответствуют различные линейные участки до и после точки перегиба на рис. 4, кривые 2' и 3'. Меньшие значения на рис. 3, в широкой области концентраций, не превышающие 100 Å, можно отнести к корреляции ориентации оптических осей рассеивающих элементов объема внутри ассоциата (кривая 2₂), большие значения a_{n_0} , изменяющиеся в широких пределах (кривая 2₁) — к корреляции между ассоциатами. Справедливость предположения подтверждается расчетами γ_{eff} (рис. 3, кривая 1₂), значения которой при $c=0$ совпадает со значением собственной сегментной анизотропии ПАИ ($\alpha_1 - \alpha_2 = 6,3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, полученным в работе [2]).

Концентрационная зависимость приведенной оптической анизотропии δ^2/c для ПАИ, характеризующая микроанизотропные свойства его растворов, в области концентраций $c_{\text{кр}}$ имеет минимум значений (рис. 2, кривая 3), по-видимому, являющийся следствием суперпозиции двух эффектов: молекулярного, связанного с уменьшением размеров ассоциатов a_{v_0} , и развитием надмолекулярных анизотропных образований. Уменьшение параметра δ^2/c с ростом c характерно для ПММА (рис. 2, кривая 1) и для ПАК (рис. 2, кривая 2). При дальнейшем увеличении концентрации раствора ПАИ структурный параметр уменьшается аналогично $\delta^2 = f(c)$, полученным для гибкоцепных ПАК. Таким образом, можно предположить, что в умеренно концентрированных растворах ПАИ имеет место зарождение надмолекулярных анизотропных образований, но при более высоких концентрациях не происходит усовершенствования порядка в межмолекулярных взаимодействиях, что проявляется в уменьшении суммарной интенсивности горизонтальной компоненты рассеянного света. Характер зависимости γ_{eff} от c (рис. 3, кривые 1₁ и 1₂) также указывает на то, что в изученной области концентраций ПАИ нет взаимного упорядочения и укладки макромолекул.

Представляет принципиальный интерес характер изменения структуры полимерной системы при переходе ее в твердое состояние. Для этой цели были проведены исследования рассеяния света в пленках, полученных из растворов ПАИ в МП и из растворов того же полимера в смеси с осадителем (толуолом), весовая доля которого изменялась вплоть до $\varphi=48\%$. Расчеты статистических параметров структуры пленок ПАИ при $\varphi=0$ показали, что переход в твердое состояние сопровождается существенным увеличением микрогетерогенности, на что указывают значения $\langle \eta^2 \rangle$ и δ^2 порядка $1 \cdot 10^{-6}$. Величины a_{v_0} достигают $9,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ и могут быть сопоставлены с размерами неоднородностей в пленках ПАИ, полученных по данным электронной микроскопии. Значения a_{n_0} характеризуют наличие в пленках ПАИ корреляции ориентации двух видов, как это наблюдалось и в случае, когда полимер находился в растворе, однако их величины возросли до $12,8 \cdot 10^{-8}$ и $2,1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

Опыт добавки осадителя при формировании пленок не показал су-

щественных изменений структуры. Значения статистических параметров практически не меняются от доли осадителя вплоть до $\phi=48\%$. Этот факт является вполне естественным следствием того, что толуол, имея более низкую температуру кипения, уходит из раствора раньше МП в процессе изготовления пленок. Однако образовавшаяся при большом количестве осадителя надмолекулярная структура, возможно, содержит некоторую долю упорядоченных элементов, не распадающихся в процессе сушки пленок; по-видимому, увеличение межмолекулярного взаимодействия в данном случае приводит к большей вероятности образования микроанизотропных структур. Своебразная структурная память изменяет механические свойства пленок, полученных из смесей растворитель — осадитель, в сторону их улучшения (рис. 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Батракина Ю. Г., Котон М. М., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 172.
2. Тарасова Г. В., Полоцкий А. Е., Гармонова Т. И., Галенко В. С., Черкасов А. Н., Котон М. М., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 541.
3. Эскин В. Е. // Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973. С. 43.
4. Стайн Р. // Полимерные смеси. Т. 1 / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 437.
5. 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.
6. Каллистов О. В., Кузнецова Г. Б., Светлов Ю. Е., Калинина Н. А., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 458.
7. Гусинская В. А., Котон М. М., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2681.
8. Benoit H., Picot C. // Pure and Appl. Phys. 1966. V. 12. P. 545.
9. Бирштейн Т. М., Скворцов А. В., Сарiban A. A. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 63.
10. Tsimplis C. W., Maihan K. G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. № 6. P. 1151.
11. Барановская И. А., Кудрявцев В. В., Дьяконова Н. В., Слизкова В. П., Эскин В. Е., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 604.
12. Каллистов О. В., Силинская И. Г., Кузнецова Г. Б., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П., Сидорович А. В., Котон М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.
13. Каллистов О. В., Кузнецова Г. Б., Светлов Ю. Е., Карчмарчик О. С., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 748.
14. Силинская И. Г., Каллистов О. В., Светлов Ю. Е., Кудрявцев В. В., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2278.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
05.12.88

N. A. Kalinina, O. V. Kallistov, N. P. Kuznetsov, T. V. Batrakova,
K. A. Romashkova, V. A. Gusinskaya, A. V. Sidorovich

LIGHT SCATTERING AND STRUCTURE OF MODERATELY CONCENTRATED SOLUTIONS AND FILMS OF POLYAMIDOIMIDE

Summary

Structure of dilute and moderately concentrated solutions of polyamidoimide on the basis of diaminodiphenyl ester in N-methylpyrrolidone and of films prepared from the polymer in the pure solvent and in the mixture with a precipitator has been studied by polarized light scattering method. The structure has been compared with that of solutions of the high-molecular fraction of PMMA and polyamide acid in good solvents. The dependences of the radii of correlation of polarization fluctuation on the solution concentration have the maxima related with association processes. The transition from solutions into the solid phase is accompanied by essential increase of values of the average square of the polarization fluctuation related with enhancing of the system heterogeneity and by increase of the root-mean-square optical anisotropy.