ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 32 1990 № 8

УДК 541.64:539.26

© 1990 г. А. В. Ребров, А. Н. Озерин, Д. И. Свергун, Л. П. Боброва, Н. Ф. Бакеев

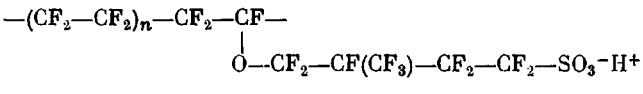
ИЗУЧЕНИЕ АГРЕГАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПЕРФТОРСУЛЬФИРОВАННОГО ИОНОМЕРА В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния изучена агрегация макромолекул перфторсульфированного иономера при переходе от разбавленных растворов в ДМФА к пленкам, отлитым на поверхность. Исследуемые растворы являются высокодисперсными коллоидными растворами полимерных частиц – бислоев плоской формы. Рассчитаны их геометрические размеры. Исследована статистика и дана структурная схема взаимного упорядочения частиц в растворе.

Известно, что растворы макроионов, образованных синтетическими полимерными макромолекулами [1], подобно растворам макроионов другой природы (ионным мицеллам ПАВ, протеинам, энзимам, полинуклеотидам и т. п.) [2] вследствие сильного взаимного электростатического взаимодействия между макроионами являются локально упорядоченными системами. Изучение структуры и взаимного упорядочения макроионов синтетических ВМС в растворах имеет большое значение как с точки зрения дальнейшего развития теории растворов ВМС, так и с практической стороны, поскольку стадия формования из раствора или геля соответствующих полимеров широко представлена в различных современных технологических процессах.

Цель данной работы – изучение особенности агрегации макромолекул мембранообразующего материала широкого назначения – перфторсульфированного иономера (**ПСИ**) в процессе перехода от разбавленных растворов к пленкам, отлитым на поверхность. Для количественного описания процесса агрегации макромолекул ПСИ в растворах использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния, который является информативным при изучении подобных систем [3–6].

В работе исследовали ПСИ на основе статистического сополимера тетрафторэтилена с перфторвиниловым эфиром следующей химической структуры:



Эквивалентная масса элементарного звена сополимера составляла 1185, что соответствует $n=7{,}4$. Изучали ряд растворов ПСИ в ДМФА и пленку, полученную поливом раствора на стеклянную поверхность с последующим испарением растворителя. Концентрация c ПСИ в растворах составляла 0,75 (Р1); 1,5 (Р2); 3 (Р3); 6 (Р4); 9 (Р5) и 18 об.% (Р6).

Рентгенографические измерения выполняли при комнатной температуре на малоугловой камере КРМ-1 с щелевой коллимацией (фильтрованное Cu-излучение). Внесение коллимационных поправок и расчет численных структурных характеристик из кривых рассеяния проводили с использованием комплекса вычислительных программ «Сирена», разработанных в Институте кристаллографии АН СССР. Угловой диапазон измерения рассеяния в шкале s ($s=4\pi \sin\theta/\lambda$ – абсолютная величина вектора рассеяния, 2θ – угол дифракции, λ – длина волны излучения) составлял 0,007–0,354 $Å^{-1}$.

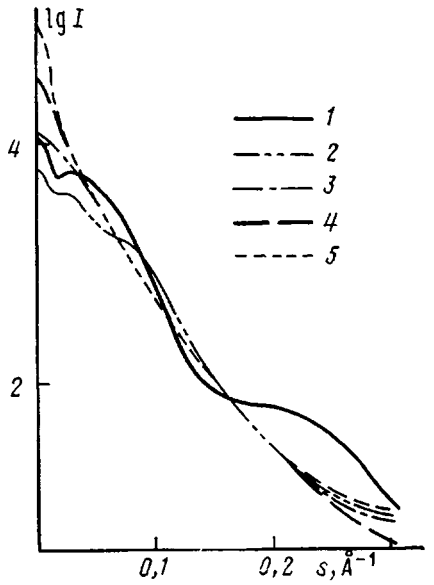


Рис. 1

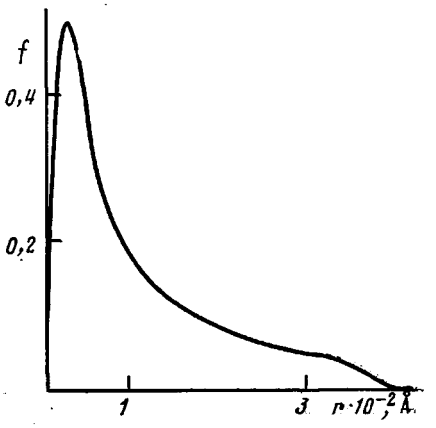


Рис. 2

Рис. 1. Кривые рассеяния образцов пленки (*1*), Р6 (*2*), Р5 (*3*) и Р3 (*4*). Кривая *5* — экстраполяция на бесконечное разбавление

Рис. 2. Вид функции $f(r)$ для кривой *5* из рис. 1

На рис. 1 представлены кривые интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для некоторых исследуемых растворов и пленки после внесения инструментальных поправок и нормировки. Из вида кривых на рис. 1 следует, что растворы ПСИ являются гетерогенными частично упорядоченными системами. Упорядочение в данных растворах проявляется в типичных интерференционных эффектах (появление интерференционных максимумов, изменение их интенсивности и углового положения, а также интенсивности рассеяния в нулевой угол в зависимости от концентрации), влияние которых на кривую рассеяния уменьшается по мере разбавления раствора.

Для дальнейшего изложения в соответствии с общепринятым для дисперсных систем подходом примем в качестве рабочей такую структурную модель, в которой рассеивающие неоднородности представлены как некоторые частицы, вкрапленные в матрицу — растворитель. Конкретная трактовка того, что представляет собой частица в нашем случае, будет дана ниже.

Исходные экспериментальные кривые на рис. 1 заключают в себе информацию как о самой рассеивающей гетерогенной частице («внутричастичное» упорядочение), так и о взаимном упорядочении таких частиц («межчастичное» упорядочение). Чтобы охарактеризовать саму рассеивающую частицу, межчастичные интерференционные эффекты устраняли экстраполяцией экспериментальных кривых малоуглового рентгеновского рассеяния на бесконечное разбавление. Кривая *5* на рис. 1 получена подобной экстраполяцией. Отметим, что экспериментальная кривая рассеяния раствора Р1 (c=0,75%) практически совпадала с кривой *5*.

Ввиду отсутствия в настоящее время априорной информации о возможном строении исследуемых в данной работе гетерогенных рассеивающих частиц дальнейшая интерпретация результатов была ограничена случаем однородных частиц простых форм. Для подобных частиц заключения об их форме и размерах могут быть сделаны из анализа так называемой функции распределения по расстояниям частицы [6, с. 41]

$$p(r)=r^2\gamma(r),$$

где r — координата прямого пространства, $\gamma(r)$ — корреляционная функция Дебая [7] для частицы.

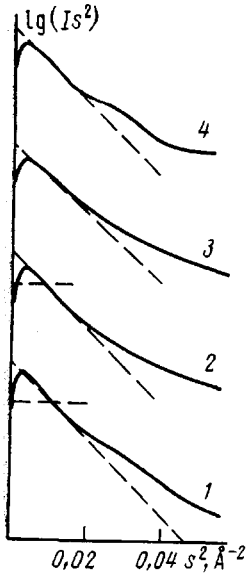


Рис. 3

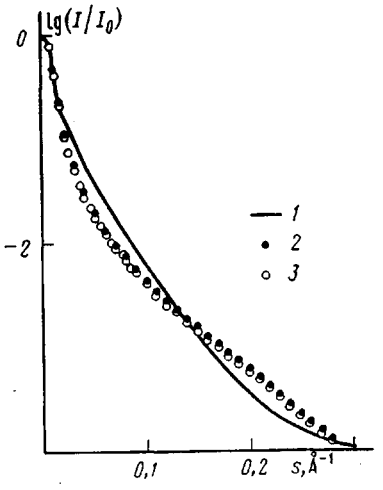


Рис. 4

Рис. 3. Кривые рассеяния образцов Р4 (*1*), Р3 (*2*), Р2 (*3*) и Р1 (*4*), перестроенные для выделения фактора рассеяния толщиной сплюснутых частиц

Рис. 4. Моделирование кривой рассеяния бесконечно разбавленной системы (*1*) рассеянием на тонком диске (*2*) и плоской призме (*3*)

В нашем случае более представительной оказалась функция

$$f(r)=p(r)/r=r\gamma(r),$$

вид которой для кривой 5 рис. 1 показан на рис. 2. Такой вид функции $f(r)$ характерен [6, с. 77] для рассеивающих частиц в форме сильно анизометричных сплюснутых образований. Положение максимума $f(r)$ позволяет оценить толщину частицы (T=22 Å), а из условия $f(r)$=0 можно найти, что ширина (наибольший размер) частицы равна 470 Å.

Указанный вывод о форме рассеивающих частиц, полученный на основе расчета корреляционной функции Дебая для частицы, подтверждается анализом вида экспериментальных кривых рассеяния в приведенных координатах Гинье $\ln(s^2I(s))-s^2$ (рис. 3), где легко выделяются участки линейной зависимости. Известно [6, с. 57, 79], что наличие таких участков свидетельствует о сильно сплюснутой форме частиц. Оцененный из наклона зависимостей рис. 3 радиус инерции толщины частиц соответствует T=29 Å, что близко к значению T, определенному из функции $f(r)$.

Моделирование экспериментальной кривой рассеяния бесконечно разбавленной системы рассеянием на однородных сильно сплюснутых частицах простой формы (тонкий диск и плоская призма) показало удовлетворительное соответствие расчета и исходной кривой. Интегральные

Таблица 1

Моделирование формы частицы по экстраполированной на c=0 кривой малоуглового рассеяния

Модель	R_g, Å	$I(0)$, имп/с	$V\cdot10^{-6}$, Å³	$S\cdot10^{-5}$, Å²	l, Å	T, Å
Эксперимент	150	$8{,}3\cdot10^4$	1,55	1,05	470	30
Диск	149	–	2,08	1,38	420	30
Плоская призма	145	–	1,88	1,25	450	30

Примечание. R_g – радиус инерции частицы; $I(0)$ — интенсивность рассеяния в нулевой угол; V — объем; S — площадь; T — толщина; l — наибольший размер частицы, T=22 Å из $f(r)$ и 29 Å из приближения Гинье.

параметры частиц, отвечающие наилучшему согласию с экспериментом, сведены в табл. 1. Вид модельных кривых показан на рис. 4.

После того, как охарактеризовали индивидуальную рассеивающую частицу, проанализируем взаимное упорядочение частиц в исследуемых растворах. Известно [8, с. 232], что общее выражение для интенсивности рассеяния рентгеновских лучей объектом, структурные единицы (обобщенные мотивы) которого обладают различной ориентацией, имеет вид

$$I(\mathrm{s})=N\{\overline{|F_{\mathrm{м}}(\mathrm{s})|^2}+|\overline{F_{\mathrm{м}}(\mathrm{s})}|^2[Z(\mathrm{s})-1]\}, \qquad (1)$$

где $I(\mathrm{s})$ — интенсивность рассеяния; $F_{\mathrm{м}}(\mathrm{s})$ — структурная амплитуда мотива; $Z(\mathrm{s})$ — интерференционная функция; N — число мотивов в рассеивающем объеме. Формула (1) справедлива, если рассеивающий объем велик, а усреднение проводится по всем ориентациям мотивов.

Применение формулы (1) для анализа интенсивности в случае произвольной ориентации мотивов — трудная задача. В частном случае одинаковой ориентации рассеивающих мотивов в прямом пространстве $\overline{|F_{\mathrm{м}}(\mathrm{s})|^2}=|\overline{F_{\mathrm{м}}(\mathrm{s})}|^2$, и соотношение (1) упрощается

$$I(\mathrm{s})=N|F_{\mathrm{м}}(\mathrm{s})|^2Z(\mathrm{s}) \qquad (2)$$

Если же мотивы обладают сферической симметрией, то условие одинаковой ориентации выполняется автоматически и

$$I(s)=N|F_{\mathrm{м}}(s)|^2Z(s) \qquad (3)$$

Фурье-трансформация $Z(s)$ из соотношения (3) приводит к функции радиального распределения центров мотивов (соотношение Цернике — Принса).

Так как число N рассеивающих единиц в объекте неизвестно, регистрируемую интенсивность необходимо нормировать расчетным путем на рассеяние одной такой единицей и перейти от $I(s)$ к $I_{\mathrm{н}}(s)=I(s)/N$.

Полагаем, что исследуемые растворы, представляющие собой разбавленную систему анизометричных частиц, не могут быть сведены в точном смысле ни к случаю одинаковой ориентации мотивов, ни к случаю их сферической симметрии, Тем не менее, если ограничить анализ экспериментальных кривых рассеяния $I(s)$ не очень большими значениями s по сравнению с $s_0=2\pi/R_g=0{,}04$ Å^{-1}, где $R_g=150$ Å из табл. 1, то можно ожидать, что $\overline{|F_{\mathrm{м}}|^2}\simeq|\overline{F_{\mathrm{м}}}|^2$ и применение соотношения (3) для анализа в качестве первого приближения может быть оправдано. В случае бесконечно разбавленной системы $Z(s)=1$ и

$$I_{\mathrm{н}}^0(s)=|F_{\mathrm{м}}(s)|^2 \qquad (4)$$

Для интерферирующей системы на «хвосте» кривой функция интенсивности перестает осциллировать, $Z(s)\to1$ и $I_{\mathrm{н}}(s)\to I_{\mathrm{н}}^0(s)$. Таким образом, если удастся совместить экспериментальные кривые и $I_{\mathrm{н}}^0(s)$ так, чтобы их «хвосты» совпадали, то интерференционную функцию $Z(s)$ можно будет легко найти

$$Z(s)=I_{\mathrm{н}}(s)/|F_{\mathrm{м}}(s)|^2=I_{\mathrm{н}}(s)/I_{\mathrm{н}}^0(s) \qquad (5)$$

Действительно, как видно из рис. 1, экспериментальные кривые рассеяния и кривая рассеяния бесконечно разбавленной системы могут быть достаточно хорошо совмещены в диапазоне $s=0{,}14$—$0{,}22$ Å^{-1}. Вид интерференционных функций $Z(s)$, рассчитанных по соотношению (5), показан на рис. 5.

Для количественной трактовки полученных результатов воспользуемся формализмом, развитым в работе [8, с. 203] для анализа интерференционных функций второго рода. Основными характеристиками рассеивающей системы, которые могут быть получены из анализа $Z(s)$, являются среднее (брэгговское) расстояние между центрами частиц $d=2\pi/s_{\mathrm{м}}$, где $s_{\mathrm{м}}$ — положение максимума $Z(s)$ в шкале s; среднее расстояние между центрами частиц для паракристаллической модели $d_{\mathrm{п}}=1{,}22d$; параметр разупорядочения $(\Delta/d)=(1/\pi)\sqrt{\Delta s/s_{\mathrm{м}}}$, где Δ — среднеквадратичное откло-

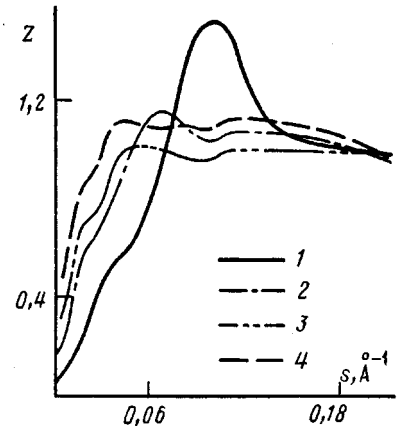


Рис. 5

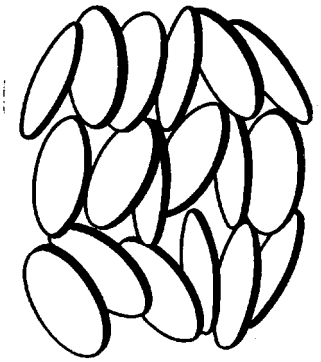


Рис. 6

Рис. 5. Интерференционные функции $Z(s)$ для образцов Р6 (*1*), Р5 (*2*), Р4 (*3*) и Р3 (*4*)

Рис. 6. Схема строения раствора ПСИ в ДМФА (образец Р6)

нение положения ближайших соседей, Δs — полуширина максимума $Z(s)$; радиус взаимодействия $x_м = d/(2{,}5\Delta/d)^2 = (2\pi^3/6{,}25)(1/\Delta s)$.

Рассчитанные значения характеристик для растворов Р3 — Р6 сведены в табл. 2. Из приведенных данных следует, что только в концентрированном растворе Р6 радиус взаимодействия $x_м$ заметно превышает среднее расстояние между центрами частиц d или $d_п$. В более разбавленных растворах $x_м \sim d_п$. Таким образом, только в Р6 рассеяние начинает приобретать черты, характерные для «жидкостного» упорядочения. В остальных растворах характер рассеяния ближе к «газовому». Согласно работе [8], граница перехода жидкость — газ определяется условием $\Delta/d > (0{,}22-0{,}25)$. Для Р6 $\Delta/d = 0{,}29$, что близко к граничному условию.

Рассмотрим теперь вопрос о природе рассеивающих частиц в исследуемых растворах. На рис. 1 дана кривая рассеяния монолитной пленки ПСИ, на которой отчетливо регистрируются два интерференционных максимума. Аналогичная ситуация имеет место и в концентрированном растворе Р6. Ранее в работах [3—5] было показано, что возникновение максимума при больших значениях s в пленке обусловлено агрегацией макромолекул ПСИ с образованием кластеров ионообменных групп. Положение этого максимума в пленке зависит от степени набухания мембраны в растворителе и смещается в меньшие значения s по мере увеличения набухания. Логично предположить, что максимум при больших s на кривых рассеяния растворов является трансформированным «кластерным» максимумом. Показано также [3—5], что кластеры ионообменных групп в пленке построены по типу бислойной упаковки макромолекул ЖК-гребнеобразных полимеров. Толщина бислоя складывается из двух диаметров макромолекул основной цепи ПТФЭ (10 Å) и длин двух боковых ответвлений (20 Å), что составляет величину ~30 Å.

Выше было установлено, что в исследуемых разбавленных растворах частица имеет форму тонкой призмы (диска) толщиной также около 30 Å. Поскольку используемый растворитель (ДМФА) является сильно

Таблица 2

Структурные характеристики рассеивающих систем

Образец	c, об.%	$s_м$, Å^{-1}	Δs, Å^{-1}	d, Å	$d_п$, Å	Δ/d	$x_м$, Å	L, Å
Р3	3	0,0415	0,068	151	185	0,41	147	450
Р4	6	0,049	0,074	128	156	0,39	135	450
Р5	9	0,064	0,085	98	120	0,37	117	330
Р6	18	0,098	0,080	64	78	0,29	127	200

полярным, с учетом сказанного выше предположение о том, что рассеивающими частицами в растворах являются бислои, сердцевина которых образована неполярными макромолекулами ПТФЭ, а оболочка построена боковыми ответвлениями с ионообменными группами на конце, контактирующими с растворителями, кажется достаточно обоснованным. При этом наблюдаемые интерференционные эффекты в растворах могут быть объяснены взаимным упорядочением взаимодействующих между собой сильно анизометричных бислоев.

Максимум в области малых значений s для пленки был отнесен [3–5] к аморфно-кристаллическому рефлексу, так как в процессе одноосной ориентации пленки этот рефлекс располагался на меридиане рентгенограммы, как в большинстве аморфно-кристаллических полимеров. Ясно, что в случае растворов говорить о каком-либо рассеянии на периодической аморфно-кристаллической структуре не имеет смысла.

Предполагая непрерывность трансформации структуры при переходе от пленки к растворам, что можно сделать ввиду низких значений степени кристалличности (<10%), максимум при малых s в пленке и растворах логично отнести к рассеянию на «сборках» частиц, т. е. надмолекулярных образованиях большего размера, чем сами частицы — бислои.

Продолжая аналогию с агрегацией макромолекул типичных ЖК-полимеров в растворах [9], можно допустить, что такими сборками являются слоевые образования, подобные слоям смектической структуры в ЖК-полимерах. В этом случае можно легко объяснить меридиональное расположение обсуждаемого рефлекса в одноосно-ориентированной пленке, а также наблюдавшееся явление гелеобразования и тиксотропию в концентрированных растворах ПСИ. Смектические слои в растворах ПСИ должны иметь плохую взаимную упорядоченность, так как регистрируемая интенсивность соответствующего малоуглового рефлекса мала. Средние значения расстояний L между центрами соседних слоев, рассчитанные из экспериментальных кривых для паракристаллической модели, даны в табл. 2. Схематическое изображение структурной организации в растворе ПСИ, выполненное с учетом всего комплекса экспериментальных данных, показано на рис. 6.

Таким образом, растворы ПСИ в ДМФА являются высокодисперсными коллоидными растворами полимерных частиц — бислоев (золи при низких концентрациях с возможным переходом в гели при концентрировании), которые характеризуются общими особенностями присущими растворам типичных ЖК-гребнеобразных полимеров, но с более низкой степенью структурного упорядочения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ise N.* // Makromolek. Chem. Suppl. 1985. B. 12. S. 215.
2. *Glatter O., Kratky O.* Small-angle X-ray Scattering. L., 1982. 515 p.
3. *Озерин А. Н., Ребров А. В., Якунин А. Н., Боговцева Л. П., Тимашев С. Ф., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 254.
4. *Озерин А. Н., Ребров А. В., Якунин А. Н., Бессонова Н. П., Дрейман Н. А., Соколов Л. Ф., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2303.
5. *Ребров А. В., Озерин А. Н., Якунин А. Н., Дрейман Н. А., Тимофеев С. В., Попков Ю. М., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1453.
6. *Свергун Д. И., Фейгин Л. А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М., 1986. 280 с.
7. *Debye P., Anderson H. R., Brumberger H.* // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. № 6. P. 679.
8. *Вайнштейн Б. К.* Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М., 1963. 372 с.
9. *Платэ Н. А., Шибаев В. П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. 304 с.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Институт кристаллографии
АН СССР

Поступила в редакцию
03.05.89

A. V. Rebrov, A. N. Ozerin, D. I. Svergun, L. P. Bobrova, N. F. Bakeev

STUDY OF AGGREGATION OF MACROMOLECULES OF PERFLUOROSULFINATED IONOMER IN SOLUTION BY THE SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING METHOD

Summary

Aggregation of macromolecules of perfluorosulfinated ionomer in the course of the transition from dilute solutions in DMFA to films casted onto the surface has been studied by the small-angle X-ray scattering method. Solutions under study are the high-dispersed colloidal solutions of polymer particles – plane bilayers. Their geometrical dimensions are calculated. The statistics in analysed and the structural scheme of mutual ordering of particles in solution is presented.