

УДК 541.64.539.2:532.77

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИ(*n*-ФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛТАМИДОКИСЛОТЫ

© 1995 г. Н. А. Калинина, И. Г. Силинская, О. В. Каллистов,
В. В. Куряевцев, А. В. Сидорович

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 15.04.94 г.

Методом рассеяния поляризованного света количественно изучены процессы структурообразования в 12%-ных растворах поли(*n*-фенилен)пиromеллитамидокислоты в ДМАА при хранении в течение месяца при комнатной температуре и в течение года при 2°C. Показана обратимость структурных перестроек после кратковременного прогревания в течение 15 мин при 50°C.

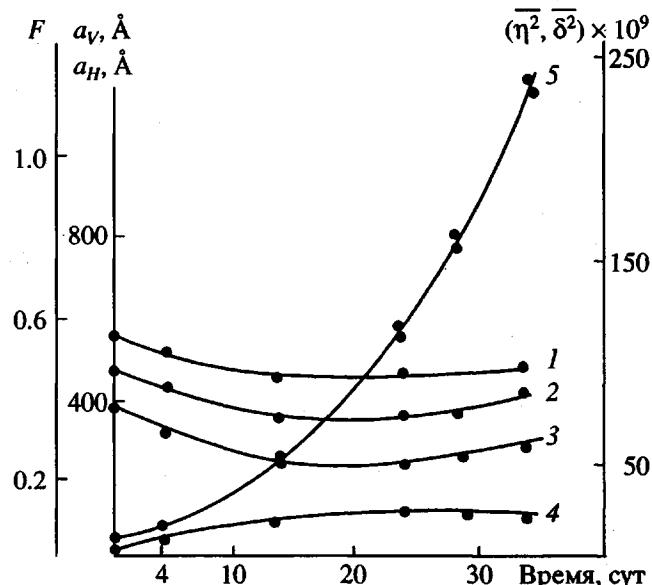
Методами ИК-спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей обнаружены начальные процессы межмолекулярной укладки, возникающие в концентрированных растворах ароматических полiamидокислот (ПАК) в процессе хранения при комнатной температуре [1]. Цель настоящей работы – количественное изучение структурообразования при хранении ПАК на примере растворов поли(*n*-фенилен)пиromеллитамидокислоты (ПМ ПФ) в ДМАА, наиболее ярко проявляющей эфекты мезоморфизма в растворах и пленках [2]. Для получения количественных характеристик надмолекулярной структуры растворов использовали известный метод рассеяния поляризованного света в рамках статистической теории Дебая–Штейна [3], позволяющий определять четыре статистических структурных параметра рассеивающей системы: $\bar{\eta}^2$ – средний квадрат флюктуации поляризуемости, $\bar{\delta}^2$ – средний квадрат плотности оптической анизотропии, a_V и a_H – средние радиусы корреляции флюктуаций поляризуемости и ориентации рассеивающих элементов объема соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Индикаторы изотропной и анизотропной компонент рассеянного света получены на фотоэлектрическом гониодиффузометре типа ФПС-3М в интервале углов от 40° до 150° при длине волны падающего света 578 нм. Калибровку осуществляли по бензолу, рэлеевское отношение для бензола $R_{90^\circ} = 13.06 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Исследования проводили на 12%-ных растворах ПМ ПФ в ДМАА ($M = 4 \times 10^4$).

На рисунке показано изменение статистических структурных параметров, характеризующих надмолекулярную организацию раствора ПМ ПФ

при хранении его в течение месяца при комнатной температуре. Как видно, наряду с увеличением неоднородности системы (увеличением параметра $\bar{\eta}^2$) наблюдается резкое (на 2 порядка) возрастание оптической анизотропии раствора, что свидетельствует о взаимной ориентации макромолекул и их фрагментов во времени, т.е. о движении системы к мезоморфному состоянию [4]. При этом наблюдается также некоторое уменьшение параметра a_H , что характерно для ранних стадий кристаллизации в системе [5]. Это также подтверждает предположение, сделанное в работе [1],



Временные зависимости параметра ориентационного порядка F (1) и статистических структурных параметров a_V (2), a_H (3), $\bar{\eta}^2$ (4), $\bar{\delta}^2$ (5) для раствора ПМ ПФ в ДМАА при хранении образца при комнатной температуре.

Статистические структурные параметры исследованного раствора

Образец	a_V , Å	a_H , Å	$\bar{\delta}^2 \times 10^9$	$\bar{\eta}^2 \times 10^9$	F
Исходный раствор	700	450	5	2	0.47
После хранения при 2°C в течение 1 года	300	500	100	200	0.70
После прогревания при 50°C в течение 15 мин	450	400	5	7	0.55

о том, что осуществляемая в процессе хранения образцов ПАК укладка в диаминной и диангидридной частях цепи приводит в конечном итоге к слоевой упаковке при кристаллизации полиимидов. При этом оцененный нами параметр ориентационного порядка внутри флуктуационного до-

мена [6] $F = \frac{1}{3}(1 + 2e^{-a_V/a_H})$ также несколько убывает.

Заметные структурные изменения происходят в растворе ПМ ПФ в процессе хранения его длительное время при низких температурах. В таблице представлены статистические параметры, характеризующие структуру исходного раствора ПМ ПФ после хранения его в течение 1 года при 2°C и затем после кратковременного прогревания его в течение 15 мин при 50°C.

Как видно из таблицы, при хранении раствора ПМ ПФ в течение длительного времени при низких температурах в нем происходят аналогичные структурные изменения, отражающиеся в увели-

чении параметров $\bar{\eta}^2$ и $\bar{\delta}^2$ на 2 порядка. При этом значения a_H и F несколько увеличиваются, что типично для систем, образующих ЖК-порядок [7]. После прогревания в течение 15 мин система возвращается практически к исходному состоянию. Таким образом, наблюдаемые структурные изменения раствора ПМ ПФ в процессе хранения происходят главным образом не за счет химических превращений, например частичной имидизации, а вследствие обратимых структурных перестроек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлова Н.В., Баклагина Ю.Г., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1254.
2. Сидорович А.В., Баклагина Ю.Г., Стадник В.П., Струнников А.Ю., Жукова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1010.
3. 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.
4. 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.
5. Петропавловский Г.А., Каллистов О.В., Васильева Г.Г., Волкова Л.А., Наследов Д.М. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 70. № 3. С. 709.
6. Каллистов О.В., Силинская И.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 3.
7. Кривобоков В.В., Каллистов О.В., Лаврентьев В.К., Струнников А.Ю., Куценко Л.И., Сидорович А.В., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 664.

Structural Transformations in Concentrated Solutions of Poly(*p*-phenylene)pyromellitimido Acid

N. A. Kalinina, I. G. Silinskaya, O. V. Kallistov, V. V. Kudryavtsev, and A. V. Sidorovich

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – The formation processes of structure in 12% solutions of poly(*p*-phenylene)pyromellitimido acid in DMAA that take place upon storage for a month at room temperature and for a year at 2°C were quantitatively studied by polarized light scattering. The structural rearrangements were reversible and heating for 15 min at 50°C restored the initial structure of the system.