

УДК 541.64:532.77

## СТРУКТУРА РАСТВОРОВ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПРЕПОЛИМЕРОВ ПОЛИИМИДОВ

© 2001 г. Н. А. Калинина\*, В. П. Слизкова\*,  
И. Г. Силинская\*, Н. Д. Кожурникова\*, Н. Д. Степина\*\*,  
С. И. Кленин\*, В. В. Кудрявцев\*

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

\*\*Институт кристаллографии Российской академии наук  
117333 Москва, Ленинский пр., 59

Поступила в редакцию 11.05.2000 г.  
Принята в печать 06.09.2000 г.

Методами вискозиметрии и рассеянного света с использованием статистической теории Дебая–Штейна исследована структура растворов амифильных преполимеров полииimidов и ее изменение во времени в смешанном растворителе DMAA–бензол. Изучали растворы диметилгексадециламмонийной соли полиамидокислоты на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и *o*-толидина, используемые для формования пленок Ленгмюра–Блодже. Показано, что при переходе от полиамидокислоты к ее аммонийной соли наблюдается уменьшение характеристической вязкости и соответственно гидродинамических размеров макромолекулярного клубка. В разбавленных растворах соли в смеси DMAA–бензол обнаружено существование ассоциативных надмолекулярных образований флуктуационной природы. При хранении таких растворов наблюдается процесс структурной самоорганизации, которая проявляется в значительном увеличении его микрогетерогенности и локальной упорядоченности.

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают ПИ-пленки Ленгмюра–Блодже [1]. Для формования таких пленок используют разбавленные растворы гребнеобразных полииimidных преполимеров – соли или эфиры полиамидокислот (ПАК) с длинными боковыми цепями в смешанных растворителях DMAA–бензол. Условиям получения мономолекулярных пленок из растворов ПИ-преполимеров в литературе уделяется значительное внимание. Показано [1–5], что стабильность монослоя, полнота переноса и бездефектность конечных ПИ-пленок определяются как химическим строением исходного полимера (в том числе длиной и конформацией боковых цепей), так и параметрами процессов формования: температурой раствора, скоростью сжатия, способом переноса монослоя на подложку, а также режимом имидизации и т.д. В литературе, однако, отсут-

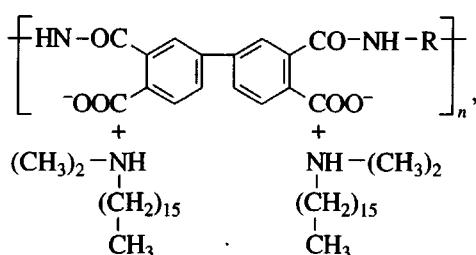
E-mail: Kudryav@ivsan.spb. (Слизкова Валентина Павловна).

ствуют данные о структуре и свойствах растворов гребнеобразных ПИ-преполимеров, используемых для приготовления монослоев. Этот пробел представляется весьма существенным, так как ранее нами было показано [6], что структурные особенности растворов ПАК оказывают существенное влияние на структуру и свойства формуемых из них макропленок.

Настоящая работа посвящена изучению структуры растворов амифильной соли ПАК в разных растворителях и ее изменению во времени методами вискозиметрии и светорассеяния.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали N,N-диметилгексадециламмонийную соль полииамидокислоты (ПАК-C<sub>16</sub>)



полученную путем нейтрализации N,N-диметилгексадециламином полиамидокислоты из диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и o-толидина (ДФ-Т). Полиамидокислоту ДФ-Т синтезировали в виде 10%-ного раствора в ДМАА по стандартной методике [7]. Мономеры для синтеза ПАК и N,N-диметилгексадециламин очищали вакуумной перегонкой. ДМАА и бензол сушили гидридом кальция и перегоняли. Соли ПАК получали в две стадии. Вначале готовили отдельно 1%-ные растворы ПАК и третичного амина в смешанном растворителе ДМАА–бензол заданного состава. Затем, непосредственно перед экспериментом, их смешивали в мольном соотношении 1 : 2 и разбавляли до требуемой концентрации смешанным растворителем того же состава.

Измерения индикаторов изотропной и анизотропной компонент рассеянного света экспериментально проводили на фотоэлектрическом го- ниодиффузометре ФПС-ЗМ в интервале углов 40°–140° при длине волны падающего света 578 нм; калибровку осуществляли по бензолу, рэлеевское отношение для неполяризованного света при данной длине волны составляет  $13.06 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ . Из экспериментально определенных значений интенсивностей рассеянного света с использованием теории [8] были рассчитаны статистические структурные параметры:  $\eta^2$  – средний квадрат флюктуаций поляризуемости,  $\delta^2$  – средний квадрат оптической анизотропии рассеивающих элементов объема

раствора,  $\alpha_V$  и  $\alpha_H$  – радиусы корреляции флюктуаций поляризуемости и ориентации главных оптических осей рассеивающих элементов, а также фактор локальной упорядоченности  $F$  [9].

Относительные  $\eta$  и характеристические вязкости  $[\eta]$  определяли с помощью вискозиметра Уббелоде при 25°C. Время истечения растворителя составляло 90 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку структурная организация полимерных растворов в значительной степени определяется конформацией и свойствами изолированной макромолекулы, представлялось целесообразным оценить молекулярные параметры ПАК ДФ-Т и амфи菲尔ной соли ПАК-C<sub>16</sub> на ее основе.

Как видно из рис. 1, переход от ПАК ДФ-Т к соли ПАК-C<sub>16</sub> в одном и том же растворителе (ДМАА) приводит к уменьшению характеристической вязкости  $[\eta]$ , а, значит, и размеров макромолекулярного клубка, хотя при этом ММ полимера должна возрасти почти в 2 раза за счет присоединения протяженных боковых цепей N,N-диметилгексадециламина к основной цепи полииамидокислоты.

Этот факт можно объяснить, если рассматривать амфи菲尔ную соль ПАК-C<sub>16</sub> как гребнеобразный полимер с длинными боковыми цепями, равномерно расположеннымими вдоль основной цепи и соединенными с основной цепью полимера ионными связями.

Известно, что характерным свойством гребнеобразных полимеров является малая величина  $[\eta]$  (при прочих равных условиях) из-за взаимодействия боковых цепей [10]. Можно полагать, что в случае соли ПАК-C<sub>16</sub> взаимодействие между близко расположенными боковыми цепями NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CH<sub>3</sub> будет значительно увеличено вследствие сильного взаимодействия между собой групп COO<sup>+</sup>...NH<sup>-</sup>, образующих ионную связь, при этом боковые цепи оказываются как бы стянутыми этим взаимодействием. Сильное внутримолекулярное взаимодействие в растворе соли ПАК-C<sub>16</sub> должно приводить к значительному поджатию макромолекулярных клубков и уменьшению их гидродинамических размеров, что и проявляется в эксперименте (рис. 1) в уменьшении на ~13% характеристической вязкости соли ПАК-C<sub>16</sub> в ДМАА по сравнению с ПАК ДФ-Т.

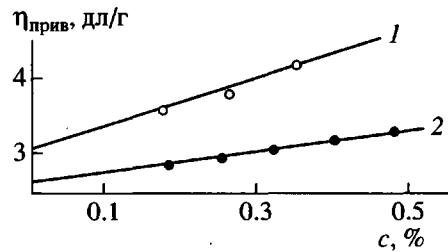


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора ПАК ДФ-Т (1) и соли ПАК-C<sub>16</sub> (2) в ДМАА.

На рис. 2 представлены зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  ПАК ДФ-Т и соответствующей соли ПАК- $C_{16}$  в смешанном растворителе DMAA–бензол различного состава. При переходе от амидного растворителя к смеси DMAA–бензол, где бензол является осадителем для ПАК [11], наблюдается понижение  $[\eta]$  и соответственно уменьшение размеров макромолекулярного клубка не только ПАК ДФ-Т, но и соли ПАК- $C_{16}$ . Добавление бензола приводит к ухудшению термодинамического качества растворителя в обоих случаях.

Методом светорассеяния определена  $M_w$  использованной ПАК ДФ-Т в DMAA, которая составила  $1.6 \times 10^5$ , при этом второй вириальный коэффициент  $A_2 = 18 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{г}^2$ , т.е. DMAA является термодинамически хорошим растворителем для ПАК ДФ-Т.

Молекулярная цепь ПАК ДФ-Т не содержит шарнирных группировок, т.е. ее цепь обладает повышенной жесткостью. Используя величину сегмента Куна  $A = 50 \text{ \AA}$  [12], полученную ранее для ПАК на основе пиromеллитового диангидрида и бензидина, можно оценить среднеквадратичный радиус инерции изолированной макромолекулы ПАК ДФ-Т ( $R_g^2$ ) $^{1/2} = 270 \text{ \AA}$ . Эта величина существенно меньше длины световой волны, поэтому при измерении рассеяния света разбавленными растворами ПАК ДФ-Т мы не наблюдаем асимметрии индикатора рассеянного света. Однако для растворов соли ПАК- $C_{16}$  обнаружена существенная асимметрия как для изотропной, так и для анизотропной компонент рассеянного света во всей изученной области концентраций от 0.01 до 0.60 г/дл. Поскольку исходные значения  $[\eta]$  для ПАК ДФ-Т и соответствующей соли ПАК- $C_{16}$  близки, можно предположить, что  $(R_g^2)^{1/2}$  соли также существенно меньше  $\lambda$ , а наблюдавшаяся асимметрия рассеянного света обусловлена наличием флюктуационных ассоциативных надмолекулярных образований, фиксируемых методом рассеяния света, но не "видимых" гидродинамическими методами, так как они разрушаются под действием гидродинамических полей. Наличие ассоциативных надмолекулярных образований в разбавленных растворах амфи菲尔ной соли ПАК- $C_{16}$  не дает возможности непосредственно методом рассеяния света определить ее ММ.

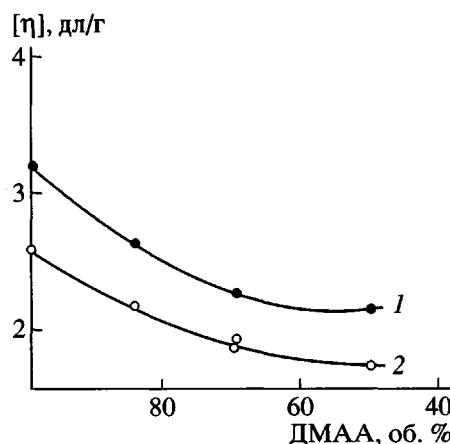


Рис. 2. Влияние состава растворителя на характеристическую вязкость ПАК ДФ-Т (1) и соли ПАК- $C_{16}$  (2).

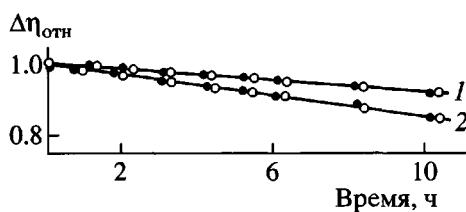


Рис. 3. Изменение во времени относительной вязкости 0.5%-ных растворов ПАК ДФ-Т (темные точки) и соли ПАК- $C_{16}$  (светлые точки) в DMAA (1) и в смеси DMAA : бензол = 1 : 1 (2).  
 $\Delta\eta_{\text{отн}} = \eta_{\text{отн}}^t - \eta_{\text{отн}}^0$ .

Известно, что растворы амфи菲尔ных солей ПАК, приготовленные для получения монослойных ленгмюровских пленок, не стабильны во времени. На рис. 3 представлены нормированные зависимости изменения во времени относительной вязкости растворов ПАК ДФ-Т и соответствующей соли ПАК- $C_{16}$  в DMAA и в смеси DMAA : бензол = 1 : 1. Видно, что при хранении растворов ПАК ДФ-Т и ее соли ПАК- $C_{16}$  в течение 10 ч их относительные вязкости уменьшаются с одинаковой скоростью (кривая 1), но в смешанном растворителе данный процесс идет быстрее (кривая 2). Уменьшение вязкости раствора при хранении наблюдали и ранее для ПАК различного строения; это явление объясняли деструкцией ПАК [13]. Можно полагать, однако, что наблюдаемое в эксперименте понижение  $\eta_{\text{отн}}$  определяется наличием двух факторов – деструкцией ПАК- $C_{16}$  и ее структурированием в растворе:

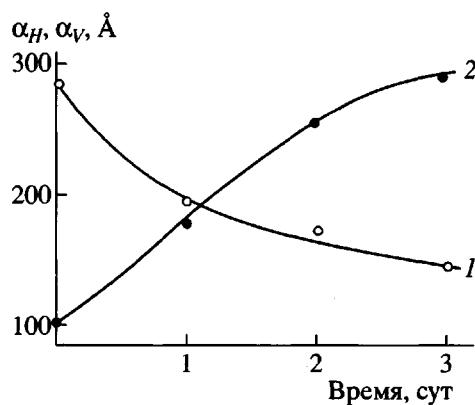


Рис. 4. Временные зависимости радиуса корреляции флуктуаций поляризуемости  $\alpha_V$  (1) и радиуса корреляции ориентации рассеивающих элементов  $\alpha_H$  (2) для 0.5%-ного раствора соли ПАК-С<sub>16</sub> в смешанном растворителе ДМАА : бензол = 1 : 1.

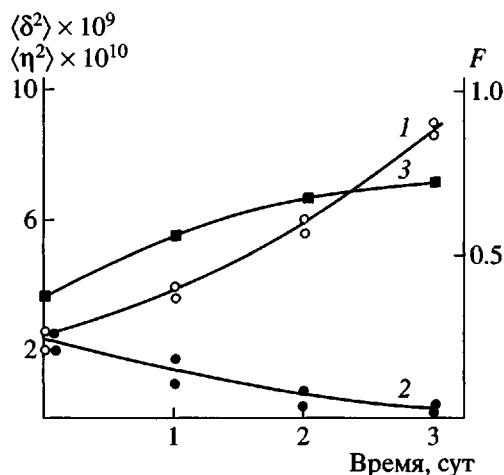


Рис. 5. Временные зависимости среднего квадрата флуктуаций поляризуемости  $\langle \delta^2 \rangle$  (1), среднего квадрата плотности оптической анизотропии рассеивающих элементов  $\langle \eta^2 \rangle$  (2) и фактора локальной ориентации  $F$  (3) соли ПАК-С<sub>16</sub> в смешанном растворителе ДМАА : бензол = 1 : 1.

Для проверки этого предположения были изучены структурные особенности растворов соли ПАК-С<sub>16</sub> методом рассеяния поляризованного света с использованием теории Дебая–Штейна. Чтобы более четко выявить процессы структурообразования при хранении растворов соли, в эксперименте были использованы концентрации растворов на порядок выше тех, что применяют для формирования пленок Ленгмюра–Блодже ( $=0.058$  г/дл). На рис. 4 и 5 представлены временные зависимости статистических параметров, характеризующих структуру растворов соли ПАК ДФ-Т в ДМАА при кон-

центрации 0.5 г/дл. Как видно из рис. 4, исходные растворы соли ПАК-С<sub>16</sub> характеризуются значительной величиной параметра  $\alpha_V = 300$  Å. Известно, что в разбавленных молекулярно-дисперсных растворах параметр  $\alpha_V$  характеризует среднеквадратичный радиус инерции макромолекулярного клубка  $(R_g^2)^{1/2} = \alpha_V \times 6^{1/2}$  [8]. Исходя из измеренного нами значения  $[\eta]$  с использованием формулы Флори [14], величина  $(R_g^2)^{1/2}$  для соли ПАК-С<sub>16</sub> в смешанном растворителе составляет 200 Å, что отвечает расчетному значению  $\alpha_V^0 = 82$  Å. Измеренное нами  $\alpha_V = 300$  Å существенно больше величины  $\alpha_V^0$ , соответствующей размерам макромолекулярного клубка в молекулярно-дисперсном растворе.

Таким образом, можно сделать вывод о существовании в системе ассоциативных надмолекулярных образований флуктуационной природы, которые разрушаются в гидродинамическом поле при измерении вязкости. Прямой метод рассеяния света позволяет выявить эту особенность структуры исследуемой системы, не оказывая воздействия на саму структуру. Как видно из рис. 4, размеры надмолекулярных образований, определяемых параметром  $\alpha_V$ , в течение 3 дней уменьшаются почти в 2 раза. Это соответствует фиксируемому вискозиметрическим методом уменьшению размеров макромолекулярного клубка со временем (рис. 3). Вместе с тем резко, почти в 5 раз, увеличивается микрогетерогенность раствора, характеризуемая параметром  $\eta^2$  (рис. 5). Если принять во внимание, что уменьшение ММ полимера приводит к уменьшению параметра  $\eta^2$  [15], то наблюдаемые изменения в растворах соли ПАК-С<sub>16</sub> не могут быть объяснены только деструкцией, а свидетельствуют прежде всего об изменении структуры внутри флуктуационных ассоциатов.

Целесообразно заметить, что ранее в работе [16], посвященной структурообразованию в концентрированном растворе поли(*n*-фенилен)пиромеллитамидокислоты ( $M_w = 4 \times 10^4$ , сегмент Куна  $A = 200$  Å) в ДМАА с течением времени не наблюдалось заметного изменения параметра  $\eta^2$ . Это свидетельствует об отсутствии изменений флуктуаций поляризуемости, а значит, показателя преломления и плотности флуктуационных ассоциатов. Представленные в настоящей работе данные наводят на мысль о самоорганизации в растворах ПАК-С<sub>16</sub>, проявляющейся в увеличении микрогетерогенности (среднеквадратичной флуктуации поляризуемости) растворов.

Процессы самоорганизации растворов соли ПАК- $C_{16}$  находят свое отражение также в изменении анизотропного рассеяния света. Если в начальный момент времени (рис. 4) области корреляции ориентации  $\alpha_H$  составляли  $\sim 100 \text{ \AA}$ , то через 3 дня их размеры возросли в 3 раза и стали в 2.5 раза большие размеров ассоциатов  $\alpha_V$ . Таким образом, в одну область преимущественной ориентации главных оптических осей рассеивающих элементов объема раствора оказываются включенными несколько ассоциатов меньших размеров. При этом фактор локальной ориентации  $F$  [9] достигает величины 0.75, близкой к предельной для полимерного раствора такой концентрации (рис. 5).

Увеличение микрогетерогенности раствора соли ПАК- $C_{16}$  сопровождается уменьшением в  $\sim 2$  раза плотности оптической анизотропии рассеивающих элементов объема раствора  $\delta^2$  (рис. 5). Видимо, это является следствием перераспределения взаимодействий гибких и жестких фрагментов макромолекулы с различной оптической анизотропией. Следует отметить, что при хранении концентрированных растворов ПАК [16] расчет параметр  $\delta^2$ , связанный с подстройкой диаминных и диангидридных фрагментов цепи макромолекулы. А в случае соли ПАК- $C_{16}$  наличие длинных боковых цепей препятствует взаимной ориентации фрагментов основной цепи ПАК и, возможно, разрушает образовавшиеся ранее ориентированные структуры.

Итак, в растворах соли ПАК- $C_{16}$  в смешанном растворителе наряду с возможной деструкцией с течением времени идет процесс структурной самоорганизации раствора, приводящий с одной стороны, к существенному увеличению микрогетерогенности, а с другой стороны, к локальной упорядоченности, что необходимо учитывать при формировании пленок Ленгмюра–Блодже преполимера ПИ.

Авторы выражают благодарность И.Н. Штенниковой за ценные замечания при обсуждении результатов работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсланов А.А. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
2. Kakimoto M., Suzuki M., Konishi T., Imai Y., Iwamoto M., Hino T. // Chem. Lett. 1986. P. 823.
3. Jim H., Foster M.D., McCreight K., Jin X., Cheng S.Z.D., Harris F.W. // Polymer. 1998. V. 39. № 19. P. 4675.
4. Баклагина Ю.Г., Склизкова В.П., Кудрявцев В.В., Кожурникова Н.Д., Клечковская В.В., Янусова Л.Г., Степина Н.Д., Фейгин Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1361.
5. Tae G., Kim S.-M., Koo Y.-M., Kim J.-D., Lee K.-J. // Synthetic Metals. 1995. V. 71. P. 2097.
6. 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.
7. Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. Polyimide Membranes. Tokyo: Gordon and Breach Publ., 1996. P. 10.
8. Stein P. // Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newman S. New York; London: Acad. Press, 1978. Ch. 9. P. 437.
9. Каллистов О.В., Силинская И.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 3.
10. Штенникова И.Н. // Жидкокристаллические полимеры. / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. Гл. 3. С. 73.
11. Бельникович Н.Г., Склизкова В.П., Кудрявцев В.В., Котон М.М., Френкель С.Я., Геращенко З.В., Донцов Э.П., Блинов В.Ф., Зимин Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1109.
12. Барановская И.А., Кудрявцев В.В., Дьяконова Н.В., Склизкова В.П., Эскин В.Е., Котон М.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 604.
13. Бельникович Н.Г., Адррова Н.А., Коржавин Л.Н., Котон М.М., Панов Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 8. С. 1826.
14. Flory P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York; London: Interscience. 1969. Ch. 5. P. 432.
15. Каллистов О.В., Кузнецова Г.Б., Светлов Ю.Е., Карчмарчик О.С., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 748.
16. Калинина Н.А., Силинская И.Г., Каллистов О.В., Кудрявцев В.В., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 859.

## Structure of Comblike Polyimide Prepolymer Solutions

N. A. Kalinina\*, V. P. Sklizkova\*, I. G. Silinskaya\*, N. D. Kozhurnikova\*,  
N. D. Stepina\*\*, S. I. Klenin\*, and V. V. Kudryavtsev\*

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

\*\*Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 59, Moscow, 117333 Russia

**Abstract**—The viscometry and light scattering techniques and the Debye–Stein statistical theory were applied to study the structure of amphiphilic polyimide prepolymers and variation of the structure with time in a mixed dimethylacetamide–benzene solvent. The solutions of dimethylhexadecylamine salt of the poly(amic acid) based on 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and *o*-tolidine were studied. These solutions are used for casting the Langmuir–Blodgett films. It was shown that, in going from the poly(amic acid) to its ammonium salt, the intrinsic viscosity and, therefore, the hydrodynamic sizes of a macromolecular coil decrease. In dilute solutions of the salt in a dimethylacetamide–benzene blend, supramolecular associates of the fluctuation nature were revealed. On storage, these solutions undergo structural self-organization which is displayed as a considerable increase in the solution microheterogeneity and local ordering.