

УДК 541.64:539.2:532.73

## АССОЦИАТИВНАЯ СТРУКТУРА УМЕРЕННО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ<sup>1</sup>

© 2003 г. И. Г. Силинская, Н. А. Калинина, В. П. Слизкова,  
А. П. Филиппов, В. В. Кудрявцев

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

Поступила в редакцию 15.04.2002 г.  
Принята в печать 04.09.2002 г.

Методом рассеяния поляризованного света изучен процесс организации супрамолекулярной структуры умеренно концентрированных растворов поли(4,4'-оксидафенилен)пиromеллитамидокислоты (ПАК ПМ) с  $M = 1.4 \times 10^5$  в ДМФА и в смесях ДМФА–толуол с различной долей  $\gamma$  осадителя. Определены размеры изолированных макромолекул и статистические структурные параметры, характеризующие надмолекулярную организацию исследуемых систем. Показано, что размеры надмолекулярных образований растут при улучшении термодинамического качества растворителя в системе. Средний квадрат флуктуаций поляризуемости остается практически постоянным в широкой области концентраций полимера и соотношений растворителя и осадителя в системе, но резко возрастает при переходе к  $\theta$ -состоянию. Увеличение жесткости молекулярной цепи полииамидокислот при переходе от ПАК ПМ к близкой по химическому строению поли(4,4'-фенилен)пиromеллитамидокислоте сопровождается резким ростом радиуса корреляции флуктуаций поляризуемости и среднего квадрата флуктуаций поляризуемости. Параметр локального порядка и приведенная оптическая анизотропия возрастают с повышением концентрации для растворов ПАК ПМ в смеси ДМФА–толуол при всех значениях  $\gamma$ , но наиболее ярко этот эффект проявляется при приближении к  $\theta$ -состоянию.

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было показано [1], что вариация термодинамического качества растворителя при синтезе поли(4,4'-оксидафенилен)пиromеллита-мидокислоты (ПАК ПМ) в амидных растворителях приводит к образованию преполимеров, различающихся по ММ; это оказывает существенное влияние на физико-химические свойства конечных продуктов – ПИ. Так, по мере ухудшения качества растворителя в ряду ДМФА–N-метилпирролидон (МП)–ДМАА значения ММ полииамидокислот (ПАК) увеличиваются и улучшаются механические свойства ПИ пленок. Подобный эффект наблюдается при синтезе ПАК в смешанных растворителях ДМФА–толуол и ДМФА–диоксан, когда ухудшение их термо-

динамического качества обусловлено добавкой осадителя [2].

С другой стороны, при осаждении ПАК ПМ из раствора в присутствии избыточного количества осадителя ММ полимера сохраняется. Однако размеры макромолекулярного клубка существенно уменьшаются, что связано с внутримолекулярными структурными перестройками [3].

Поэтому можно ожидать, что в растворах ПАК ПМ при добавлении осадителя происходят значительные структурные изменения как на надмолекулярном, так и на молекулярном уровне. Эти изменения, в частности, заметно влияют на реологические свойства растворов [2].

Цель настоящей работы – исследование процесса организации супрамолекулярной структуры растворов ПАК в смешанном растворителе ДМФА–толуол. Для решения поставленной задачи использован метод рассеяния поляризованного света в рамках теории Дебая–Штейна [4], поз-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32683).

E-mail: kalinina@imc.macro.ru (Калинина Наталья Аркадьевна).

воляющий определять структурные характеристики надмолекулярных образований в растворах полимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили растворы в ДМФА и в смеси ДМФА–толуол образца ПАК ПМ с  $M = 1.4 \times 10^5$ . Для сопоставления изучали растворы в ДМФА поли(4,4'-фенилен)пиromеллитамидокислоты (ПМ ПФ,  $M = 3.2 \times 10^4$ ), близкой по химическому строению к ПАК ПМ, но обладающей существенно большей равновесной жесткостью молекулярной цепи [5].

ПАК ПМ и ПМ ПФ синтезировали в однокомпонентном растворителе ДМФА по стандартной методике [6]. ММ образцов определяли методом рассеяния поляризованного света [7]. Изотропные и анизотропные компоненты света, рассеянного концентрированными растворами, измеряли в интервале углов  $40^\circ$ – $140^\circ$ , с использованием фотогониодиффузометра ФПС-3М с фотоэлектрической системой регистрации. Длина волны падающего света  $\lambda = 578$  нм. Калибровку осуществляли по бензолу. При данной длине световой волны величина отношения Рэлея  $R$  для бензола составляет  $13.06 \times 10^{-6}$  см<sup>-1</sup>.

Статистические структурные параметры концентрированных растворов полиамидокислот рассчитывали из экспериментально полученных угловых зависимостей изотропной и анизотропной компонент рассеянного света [8]:  $\langle \eta^2 \rangle$  – средний квадрат флюктуаций поляризуемости,  $\langle \delta^2 \rangle$  – средний квадрат плотности оптической анизотропии рассеивающих элементов объема раствора,  $\alpha_v$  и  $\alpha_H$  – средние радиусы корреляции флюктуаций поляризуемости и ориентации главных оптических осей рассеивающих элементов объема раствора соответственно, характеризующие микрогетерогенность и микроупорядоченность системы и их корреляционные размеры.

Характеристические вязкости  $[\eta]$  растворов ПАК измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда при 25°C.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  ПАК ПМ в смешанном растворителе от объемной доли  $\gamma$  осадителя. Видно, что с увеличением  $\gamma$  значения  $[\eta]$  монотонно уменьшаются до  $[\eta] = 1.7$  дL/g при  $\gamma = 57\%$ , соответствующей  $\theta$ -состоянию системы (второй виральный коэффициент  $A_2 = 0$ ). Такое изменение

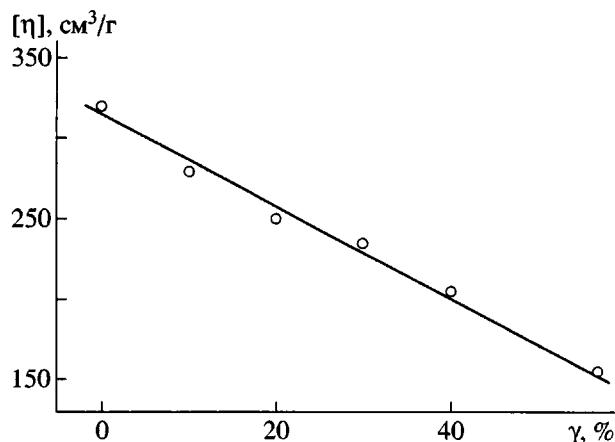


Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  ПАК ПМ в смеси ДМФА–толуол от доли  $\gamma$  осадителя.

$[\eta]$  свидетельствует об уменьшении степени набухания макромолекулярного клубка в растворе по мере ухудшения термодинамического качества растворителя. Отметим, что для изученных растворов ПАК критические концентрации перекрывания их молекулярных клубков [9]  $c_{kp} = 1/[\eta]$  лежат в интервале  $c = 0.3$ – $0.6$  г/дл.

В соответствии с теоретическими представлениями [9] размеры макромолекул в хорошем растворителе при повышении концентрации уменьшаются вплоть до  $\theta$ -размеров. Экспериментальные данные по структуре разбавленных и умеренно концентрированных растворов различных полимеров в термодинамически хороших растворителях, приведенные в наших работах [9, 10], свидетельствуют о более сложном характере концентрационных зависимостей корреляционных размеров надмолекулярных образований в растворах полимеров. Например, для ПАК в области умеренных концентраций  $\alpha_v$  возрастает с увеличением концентрации.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости параметра  $\alpha_v$ , полученные для растворов ПМ ПФ в ДМФА и ПАК ПМ в ДМФА и смешанных растворителях. Для корректного сопоставления структуры растворов полиамидокислот, различающихся по ММ, концентрационные зависимости статистических параметров представлены в координатах  $c[\eta]$ , указывающих, во сколько раз концентрация раствора полимера превышает критическую концентрацию перекрывания молекулярных клубков [9].

Из приведенных данных видно, что в умеренно концентрированных растворах ПАК ПМ при различных составах растворитель–осадитель радиус

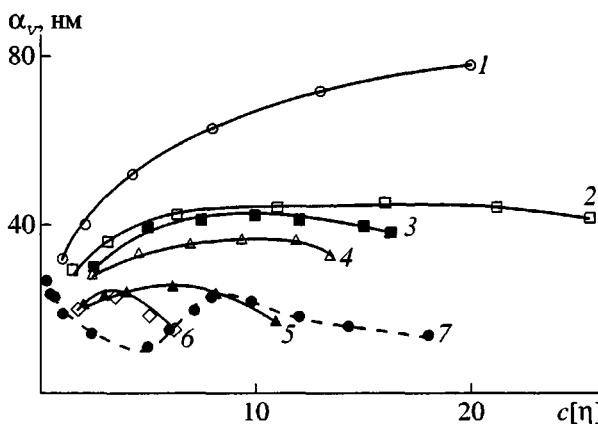


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра  $\alpha_v$  для растворов ПМ ПФ в ДМФА (1), ПАК ПМ в смешанных растворителях при  $\gamma = 0$  (2), 10 (3), 20 (4), 40 (5) и 57 % (6), а также ПММА ( $M = 2.5 \times 10^6$ ) в МЭК (7) [10].

корреляции флуктуаций поляризуемости  $\alpha_v$  проходит через максимум при увеличении концентрации с полимера в растворе. Максимум на зависимости  $\alpha_v$  от  $c[\eta]$  для растворов ПМ ПФ находится, по-видимому, в области более высоких концентраций (рис. 2, кривая 1). Подобный ход зависимостей размеров надмолекулярных образований в растворах наблюдался нами ранее [10] для ряда полимеров (рис. 2, кривая 7).

Как и в растворах изученного ранее [10] высокомолекулярного гибкоцепного ПММА в МЭК, в растворах ПАК по мере повышения концентрации имеют место два противодействующих процесса: увеличение размеров надмолекулярных образований за счет развития процесса межмолекулярной ассоциации и уменьшение этих размеров в связи с уменьшением размеров образующих ассоциат макромолекул вследствие их поджатия [9]. Эти два фактора обусловливают экстремальный характер концентрационной зависимости  $\alpha_v$  (рис. 2).

Возрастание размеров ассоциативных структур при увеличении концентрации является следствием возникновения и развития межмолекулярных взаимодействий. Эти процессы зависят от целого ряда факторов и различны для разных ПАК. Известное соотношение  $\alpha_v^2 = \langle R_g^2 \rangle / 6$  [4] для макромолекул в разбавленных растворах при  $c \rightarrow 0$  предполагает, что полимеры с большей ММ при развитии ассоциативных процессов формируют надмолекулярные образования, характеризующиеся большими статистическими размерами [11]. Из рис. 2 видно, что для сравнительно высо-

комолекулярной ПАК ПМ реализуются меньшие надмолекулярные образования, чем для ПМ ПФ, имеющей существенно меньшую ММ, но характеризующейся более высокой равновесной жесткостью. Причина этого, вероятно, заключается в особенности химического строения макромолекулярной цепи ПМ ПФ по сравнению с ПАК ПМ, а именно, в отсутствии кислородного "мостика" в диаминной компоненте. Это обуславливает повышенную жесткость молекулярной цепи, большую рыхłość клубка и соответственно доступность функциональных групп для реализации межмолекулярных взаимодействий, что приводит к возникновению явлений мезоморфизма в растворах и пленках этого полимера [12].

Как известно [9], поджатие макромолекулярных клубков по мере роста концентрации раствора происходит в широком интервале концентраций. Поэтому представляется целесообразным выявить связь размеров надмолекулярных ассоциативных образований в концентрированном растворе, пропорциональных значениям  $\alpha_v$ , с размерами макромолекулярных клубков в разбавленном растворе  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ . Радиусы инерции  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  изолированных макромолекул ПАК ПМ в смеси растворитель–осадитель определены по формуле Флори [7]

$$[\eta] = \Phi(\varepsilon) \langle R_g^2 \rangle^{3/2} / M \quad (1)$$

с использованием значения параметра  $\Phi(\varepsilon)$ , соответствующего рассчитанному коэффициенту набухания молекулярного клубка при различных значениях  $\gamma$ . Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что рост размеров ассоциативных образований  $\alpha_v$  происходит в соответствии с увеличением размеров макромолекул. При этом значения  $\alpha_v$ , полученные для различных  $\gamma$  и  $c$ , укладываются практически на одну и ту же зависимость  $\alpha_v = f(\langle R_g^2 \rangle^{1/2})$ .

Абсолютные значения статистических размеров надмолекулярных структур во всей изученной области концентраций ПАК ПМ значительно превышают размеры макромолекул. Это следует из сопоставления (рис. 3) экспериментально полученных значений  $\alpha_v$  с рассчитанными значениями  $(\alpha_v)_{c=0} = (\langle R_g^2 \rangle / 6)^{1/2}$ , соответствующих радиусу корреляции флуктуаций поляризуемости для изолированных макромолекул [4]. Как отмечено выше, данное различие зависит от характера специфических межмолекулярных взаимодействий

ствий. Добавка осадителя в растворы ПАК ПМ в ДМФА уменьшает размеры надмолекулярных образований с ростом  $\gamma$  при одной и той же концентрации полимера в смешанном растворителе и сдвигает положение максимума  $\alpha_v$  по оси  $c[\eta]$  в сторону меньших концентраций (рис. 2). Последнее явление мы наблюдали впервые и можем предположить, что оно является следствием солюфобного эффекта в среде смешанного растворителя, вызывающего экранирование функциональных групп, которые в среде амидного растворителя являются активными центрами образования связей близкодействия между макромолекулами, входящими в ассоциат. Ввиду этого представлялось целесообразным оценить избирательную адсорбцию ДМФА макромолекулами ПАК ПМ в смешанном растворителе. Мы определяли коэффициент избирательной адсорбции  $\beta$ , сравнивая значения истинной молекулярной массы ПАК ПМ, измеренной в ДМФА, с кажущейся ММ, измеренной в смеси ДМФА и 57% толуола [7]. Оказалось, что  $\beta = 0.51$ . Это указывает на значительные различия долей растворителя внутри молекулярного клубка и в растворе. Столь большая величина коэффициента  $\beta$  может являться причиной изменения конформации молекулярного клубка ПАК ПМ в растворе в процессе осаждения вследствие перераспределения внутри- и межмолекулярных связей [3].

Средний квадрат флуктуации поляризуемости  $\langle \eta^2 \rangle$  (рис. 4а) изменяется незначительно с увеличением концентрации  $c$ , а также объемной доли толуола  $\gamma$  в растворе в интервале значений  $\gamma = 0\text{--}40\%$ . Но для раствора с максимальной долей осадителя  $\gamma = 57\%$  ( $\theta$ -состояние системы) наблюдается резкое увеличение  $\langle \eta^2 \rangle$  с повышением  $c$  (рис. 4а). Возрастание среднеквадратичной флуктуации поляризуемости и соответственно флуктуации кон-

$$\overline{(\Delta c^2)^{1/2}} = \frac{2\pi \langle \eta^2 \rangle^{1/2}}{n(\partial n/\partial c)} \quad [11]$$

центрации  $\overline{(\Delta c^2)^{1/2}} = \frac{2\pi \langle \eta^2 \rangle^{1/2}}{n(\partial n/\partial c)}$  [11] указывает на тенденцию раствора к расслоению при ухудшении термодинамического качества растворителя ( $\partial n/\partial c$  – инкремент показателя преломления).

Для ПМ ПФ во всем изученном интервале концентраций получены существенно более высокие значения  $\langle \eta^2 \rangle$  (рис. 4а), что, по-видимому, связано с повышенной жесткостью ее молекулярной цепи [5] и способностью к самоорганизации в области умеренных концентраций [12]. Это и делает растворы ПМ ПФ менее однородными по оптическим свойствам.

Рассмотрим влияние осадителя на анизотропные характеристики раствора ПАК ПМ в ДМФА. Рассчитываемые анизотропные статистические

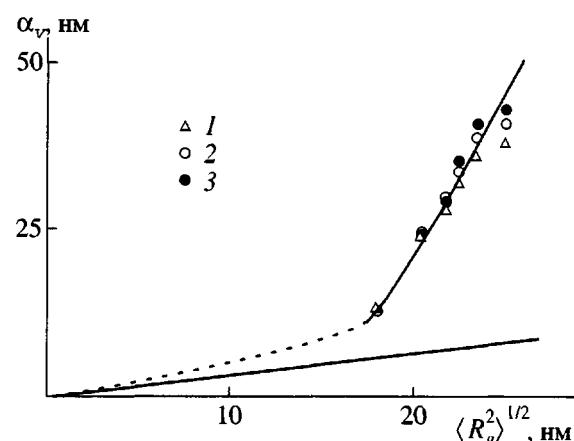
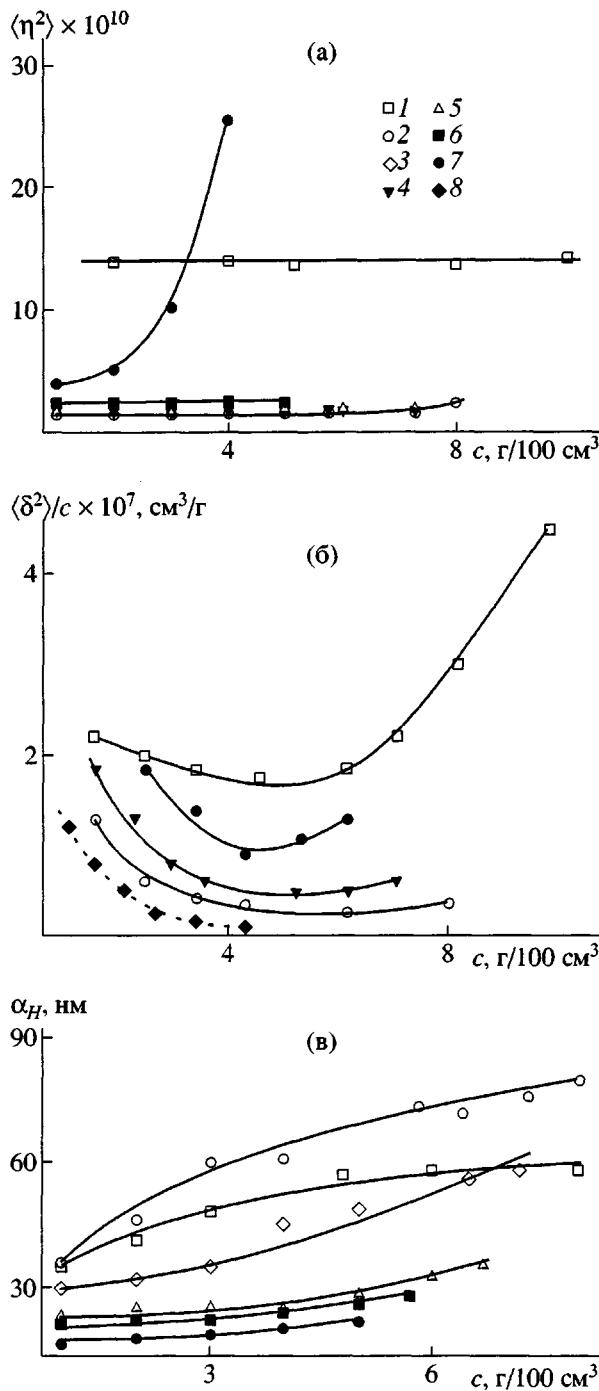


Рис. 3. Зависимость параметра  $\alpha_v$  от радиуса инерции  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  макромолекул ПАК ПМ в смеси ДМФА–толуол при различных  $\gamma$  для значений  $c[\eta] = 4$  (1), 6 (2) и 8 (3). Штриховая линия – зависимость для растворов фракций ПММА в ацетоне при бесконечном разбавлении [11].

структурные параметры  $\alpha_H$  и  $\langle \delta^2 \rangle$  позволяют характеризовать ориентационные процессы, идущие в растворах полимеров на двух уровнях. На макроуровне осуществляется ориентация оптических осей рассеивающих элементов объема раствора в области, геометрические размеры которой сопоставимы с длиной световой волны. Этот процесс характеризуется радиусом корреляции флуктуации ориентации главных оптических осей  $\alpha_H$ , который определяет средние размеры анизотропных областей в растворе. На микроуровне взаимная упорядоченность молекулярных звеньев происходит в области на порядок меньших размеров, т. е. уже внутри элементарного рассеивающего объема, линейные размеры которого не превосходят 40–50 Å. В этом случае взаимная ориентация мономерных звеньев вызывает увеличение плотности оптической анизотропии элементарного рассеивающего объема и характеризуется статистическим структурным параметром  $\langle \delta^2 \rangle$ .

Ранее для растворов ряда гибкоцепных полимеров были получены концентрационные зависимости отношения интенсивности анизотропного рассеяния к концентрации [13], пропорционального молекулярной оптической анизотропии. Поэтому результаты приведены в виде концентрационных зависимостей параметра  $\langle \delta^2 \rangle/c$ , величина которого при отсутствии ассоциативных явлений в растворе также пропорциональна молекулярной оптической анизотропии [14].



**Рис. 4.** Концентрационная зависимость параметров  $\langle \eta_2 \rangle$  (а),  $\langle \delta^2 \rangle/c$  (б) и  $\alpha_H$  (в) для ПМ ПФ в ДМФА (1) и ПАК ПМ в смеси ДМФА–толуол при  $\gamma = 0$  (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 (6) и 57 % (7). 8 – ПММА в МЭК [10].

На рис. 4б представлены зависимости  $\langle \delta^2 \rangle/c$  от  $c$  для ПАК ПМ в смешанных растворителях при различных  $\gamma$ . В начальной области умеренных концентраций (1–4 г/дл) при всех значениях  $\gamma$  наблюдается уменьшение  $\langle \delta^2 \rangle/c$ , аналогично тому,

что имеет место для растворов гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе (рис. 4б кривая 8). Однако, в отличие от гибкоцепных полимеров, для растворов ПАК ПМ в этой области концентраций уменьшение значений  $\langle \delta^2 \rangle/c$  сопровождается увеличением параметра  $\alpha_H$  (рис. 4в). Таким образом, при концентрациях меньших 4 г/дл в растворе ПАК ПМ в смеси ДМФА–толуол происходит взаимная ориентация элементарных рассеивающих объемов на расстоянии, сопоставимом с длиной световой волны, и без изменения их оптической анизотропии, т.е. только на макроуровне.

По мере роста концентрации при накоплении массы полимера в растворе включается второй ориентационный механизм, и при  $c > 4$  г/дл начинается (наряду с возрастанием  $\alpha_H$ ) постепенное увеличение параметра  $\langle \delta^2 \rangle/c$ , тем более сильное, чем выше объемная доля осадителя в растворе. Этот факт можно объяснить тем, что по мере ухудшения термодинамического качества растворителя при повышении  $\gamma$  взаимодействия типа полимер–полимер в растворе становятся предпочтительнее. Это, вероятно, и способствует взаимной ориентации и упорядоченности молекулярных звеньев на близких расстояниях, что приводит к увеличению оптической анизотропии элементарных рассеивающих объемов и соответственно к росту параметра  $\langle \delta^2 \rangle/c$ .

Как видно из рис. 4в, радиус корреляции флюктуаций ориентации  $\alpha_H$  падает с увеличением объемной доли осадителя, т.е. так же как меняется параметр  $\alpha_v$  с изменением  $\gamma$  (рис. 2). Это показывает, что при уменьшении размеров ассоциатов за счет поджатия макромолекулярных клубков происходит также уменьшение размеров областей корреляции взаимной ориентации оптических осей более анизотропных рассеивающих элементов объема раствора.

При постоянной объемной доле осадителя  $\gamma$  концентрационные зависимости  $\alpha_H(c)$  (рис. 4в) отличны от аналогичных зависимостей  $\alpha_v(c)$  (рис. 2). С повышением концентрации с величина  $\alpha_H$  монотонно возрастает, в то время как  $\alpha_v$  проходит через максимум. Таким образом, при увеличении концентрации ПАК ПМ в системе ДМФА–толуол усиливаются ориентационные процессы как на макро-, так и на микроуровне, в то время как размеры ассоциативных образований, пройдя через максимум, начинают постепенно уменьшаться.

Следует отметить, что для более жесткоцепной ПМ ПФ в ДМФА параметр  $\langle \delta^2 \rangle$  сильно увеличивается с ростом концентрации  $c$  [14], при этом

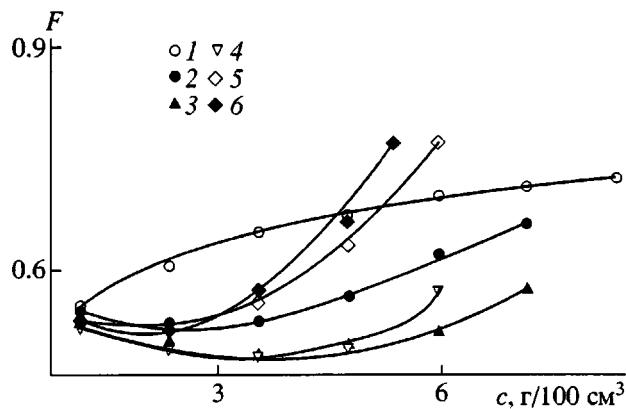


Рис. 5. Концентрационная зависимость параметра  $F$  для ПАК ПМ в смеси ДМФА–толуол при  $\gamma = 0$  (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5) и 57 % (6).

величина  $\alpha_H$  остается практически неизменной (рис. 4в). Следовательно, в этой системе процессы взаимной ориентации идут преимущественно на микроуровне.

Количественно степень взаимной ориентации рассеивающих элементов внутри ассоциативного образования характеризуется фактором локального порядка  $F$  [15]

$$F = (1 + 2e^{-\alpha_v/\alpha_H})/3 \quad (2)$$

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости фактора локального порядка  $F$  для растворов ПАК ПМ в смеси ДМФА–толуол при различных  $\gamma$ . Видно, что для раствора ПАК ПМ в чистом ДМФА с увеличением концентрации величина  $F$  монотонно возрастает. В смешанном растворителе ситуация существенно иная.

При добавлении в раствор осадителя на зависимости  $F$  от  $c$  в области концентраций 2–3 г/дл появляется минимум, который выражен тем сильнее, чем больше доля осадителя в системе. При дальнейшем повышении концентрации ( $c > 4$  г/дл) значение  $F$  возрастает для всех систем и тем сильнее, чем больше  $\gamma$ . Таким образом, при увеличении доли осадителя размеры ассоциативных образований и анизотропных областей в растворе падают во всем изученном интервале концентраций. При этом концентрационная зависимость степени упорядоченности внутри флюктуационного ассоциата носит более сложный характер. При  $c < 4$  г/дл параметр  $F$  уменьшается для всех значений  $\gamma$  за счет того, что в системе идет преимущественно процесс роста размеров флюктуационных ассоциатов без изменений их плотности.

В области  $c > 4$  г/дл, когда данный процесс достигает насыщения и размеры ассоциативных образований начинают уменьшаться за счет поджатия макромолекулярных клубков, создаются условия для взаимной ориентации и подстройки рассеивающих элементов макроцепи внутри ассоциата. Максимальная степень упорядоченности  $F$  внутри флюктуационного ассоциата достигается в  $\Theta$ -системе при высоких концентрациях  $c$ . Полученные значения  $F = 0.7$ –0.8 являются предельными для полимерных систем [15].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рассеяния поляризованного света проведена количественная оценка структурной организации умеренно концентрированных растворов ПАК ПМ в ДМФА с различной долей осадителя (толуола) и проведено сопоставление полученных результатов со структурой растворов ПМ ПФ в ДМФА. Определены размеры изолированных макромолекул ПАК ПМ в смеси ДМФА с толуолом при различном соотношении последних.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что размеры надмолекулярных образований существенно превосходят молекулярные и возрастают при увеличении размеров макромолекулярного клубка по мере улучшения термодинамического качества растворителя. Впервые обнаружено, что при повышении концентрации полимера в растворе при всех соотношениях растворитель–осадитель концентрационная зависимость размеров надмолекулярных образований проходит через максимум, смещающийся в область меньших концентраций при ухудшении термодинамического качества растворителя.

Величина среднего квадрата флюктуаций поляризуемости  $\langle \eta^2 \rangle$  практически не меняется при изменении концентрации ПАК ПМ в растворе и объемной доли осадителя  $\gamma$  во всей исследованной области значений  $\gamma$  за исключением  $\Theta$ -состояния ( $\gamma = 57\%$ ). В  $\Theta$ -условиях наблюдается резкое увеличение параметра  $\langle \eta^2 \rangle$ , характерное для предпереходного состояния. Особенности химического строения ПМ ПФ, а именно отсутствие кислородного мостика в диаминной компоненте и связанное с этим увеличение равновесной жесткости молекулярной цепи, также приводят к сильному увеличению микрогетерогенности растворов ПМ ПФ в ДМФА.

При увеличении концентрации ПАК ПМ в смесях ДМФА–толуол выше 4 г/дл и по мере ухудшения термодинамического качества растворителя происходит взаимная ориентация и упорядочение фрагментов макромолекул на уровне как мономерных звеньев (это приводит к увеличению анизотропии элементарных рассеивающих объемов раствора), так и надмолекулярных образований с размерами, сопоставимыми с длиной световой волны.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котон М.М., Каллистов О.В., Кудрявцев В.В., Склизкова В.П., Силинская И.Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 532.
2. Бельникович Н.Г., Склизкова В.П., Кудрявцев В.В., Котон М.М., Френкель С.Я., Геращенко Э.В., Донцова Э.П., Блинов В.Ф., Зимин Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1109.
3. Котон М.М., Кудрявцев В.В., Склизкова В.П., Эскин В.Е., Барановская И.А., Дьяконова Н.В., Кольцов А.М., Михайлова Н.В., Денисов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2337.
4. Stein P. // Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newman S. New York: London: Acad. Press, 1978. V.1. Ch. 9. P. 339.
5. Kallistov O.V., Svetlov Y.E., Silinskaya I.G., Sklizkova V.P., Kudriavtsev V.V., Koton M.M. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. № 12. P. 1103.
6. Котон М.М., Кудрявцев В.В., Склизкова В.П., Бессонов М.И., Смирнова В.Е., Белен'кий Б.Г., Колегов В.И. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 387.
7. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
8. De Gennes P.G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaka; London: Cornell Univ. Press, 1979.
9. 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.
10. Калинина Н.А., Каллистов О.В., Кузнецов Н.П., Батракова Т.В., Ромашкова К.А., Гусинская В.А., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 695.
11. Каллистов О.В., Кузнецова Г.Б., Светлов Ю.Е., Карчмарчик О.С., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 748.
12. Калинина Н.А., Силинская И.Г., Каллистов О.В., Кудрявцев В.В., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 859.
13. Эренбург Е.Г., Пискарева Е.П., Поддубный И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 12. С. 2644.
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.
15. Каллистов О.В., Силинская И.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 32. № 7. С. 3.

### Associative Structure of Moderately Concentrated Solutions of Poly(amic acids) in Mixed Solvents

I. G. Silinskaya, N. A. Kalinina, V. P. Sklizkova, A. P. Filippov, and V. V. Kudryavtsev

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

**Abstract**—The process of supramolecular structure formation in moderately concentrated solutions of poly[(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitic acid] (PAA PM) with  $M = 1.4 \times 10^5$  in DMF and DMF–toluene mixtures differing in the fraction  $\gamma$  of a precipitant was studied by polarized light scattering. The dimensions of isolated macromolecules and the statistical structural parameters typical of the supramolecular organization of the systems under study were estimated. It was shown that the dimensions of supramolecular entities increase, as the thermodynamic quality of a solvent improves. The mean square polarizability fluctuation remains virtually constant over a wide range of polymer concentrations and solvent-to-precipitant ratios but sharply grows upon transition to the  $\theta$  state. An increase in the rigidity of a molecular chain of poly(amic acids) on going from PAA PM to poly[(4,4'-phenylene)pyromellitic acid] having a similar chemical structure is accompanied by abrupt rise in the polarizability fluctuation correlation radius and the mean square polarizability fluctuation. The local order parameter and the reduced optical anisotropy increase with increasing the concentration of PAA PM solutions in the DMF–toluene mixture at all  $\gamma$  values; however, this trend manifests itself most distinctly as the  $\theta$  state is approached.