

В ИК-спектре нерастворимых фракций исчезает полоса поглощения при $1650-1660 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи C=C), что, по-видимому, связано с возникновением пространственных трехмерных структур. Удельная электропроводность ППЭФ, ППЭМФ и ППЭТБФ составляет $2 \cdot 10^{-8}$; $6 \cdot 10^{-8}$ и $6 \cdot 10^{-9} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответственно.

Исследована термическая деструкция для растворимой фракции ППЭФ в вакууме (рисунок). Как видно из рисунка, термическая деструкция начинается после 15 мин., и ее скорость растет во времени.

Выводы

1. Изучена полимеризация пропаргиловых эфиров фенола (ПЭФ), *m*-метилфенола (ПЭМФ) и *n*-трет.бутилфенола (ПЭТБФ) методом термического инициирования и выявлены оптимальные условия протекания реакции. Установлено, что полимеризация ПЭФ, ПЭМФ и ПЭТБФ протекает по тройным связям с образованием продуктов линейного и пространственного строения.

2. Найдено, что полученные продукты термической полимеризации обладают полупроводниковыми свойствами.

3. Исследована кинетика термической деструкции полипропаргилового эфира фенола при различных температурах.

Ташкентский политехнический
институт

Поступила в редакцию
3 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Шанторович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., 3, 363, 1961.
2. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7-8, 139.
3. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23.
4. А. А. Берлин, М. И. Черкашиц, И. П. Чернышева, Сб. Химия ацетилена, изд-во «Наука», 1968, стр. 331.
5. Г. В. Хутарева, М. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Нефтехимия, 5, 90, 1965.
6. А. М. Полякова, В. В. Коршак, М. Д. Сучкова, Высокомолек. соед., 4, 486, 1962.
7. Colonge Jean, Gelin René, Bull. Soc. chim. France, 7/8, 981, 982, 1954.

УДК 541.64:547.298:542.958

О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИД — ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД

С. П. Панков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова,
Р. В. Антипова, С. С. Гоухберг, Г. И. Кудрявцев,
А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова

Ранее сообщалось [1], что растворы поли-*n*-бензамида (ПБА) в диметилацетамиде (ДМАА) обнаруживают при повышении концентрации полимера до 5—5,5% переход от изотропного состояния в анизотропное. Анизотропные растворы этого полимера показывают свойства, типичные для жидкокристаллического состояния низкомолекулярных веществ, включая оптическую анизотропию (просветление в скрещенных поляроидах, «радужная» окраска, характерная для мезофазы холестерического типа) и резкое изменение вязкостных свойств при переходе через критическую концентрацию [2].

Поскольку из анизотропных растворов ПБА удается изготавливать волокна с более высокими физико-механическими показателями, чем из

изотропных растворов, представляет интерес получить более подробные сведения о фазовой диаграмме этой системы.

К сожалению, вопрос о фазовых диаграммах лиотропных жидкокристаллических систем мало исследован даже для низкомолекулярных веществ. Между тем изучение систем с высокомолекулярными компонентами экспериментально весьма затруднительно, и построение диаграмм основывается в определенной степени на проведении аналогии с низкомолекулярными системами при учете специфики полимеров [3]. В связи с этим задача настоящей работы ограничивалась выяснением только общего типа фазовой диаграммы системы ПБА — ДМАА.

Для этой цели были использованы следующие методы: поляризационно-микроскопическое изучение переходов от изотропного к анизотропному раствору при постоянной температуре и изменении концентрации полимера; изучение этих переходов при постоянной концентрации и изменении температуры и изучение перехода от исходного кристаллического полимера к анизотропному раствору при постоянной температуре и изменении концентрации растворителя в полимере путем рентгенографического исследования образцов.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил ПБА с удельной вязкостью 1,76 (раствор 0,5 г/дл в 95%-ной H_2SO_4). В качестве растворителя использовали ДМАА с добавкой 3% LiCl.

Для определения критической концентрации набор растворов с концентрацией 1—10% исследовали в скрещенных поляроидах (микроскоп МИН-8, $\times 45$). Растворы с концентрацией до 5% не светятся в скрещенных поляроидах. Растворы с концентрацией 5—10% обнаруживают характерное свечение, типичное для холестерической мезофазы. Растворы более высокой концентрации получать в виде гомогенной системы не удается из-за очень высокой вязкости (гелеобразное состояние). Вязкость растворов, как было показано в предыдущих сообщениях [1, 2], изменяется по сложной кривой: до 5%-ной концентрации идет нарастание вязкости, которое сменяется в области критических концентраций (в интервале 5—6%) резким уменьшением ее и дальнейшим новым нарастанием вплоть до образования вязкоупругой (гелеобразной) системы при концентрациях выше 10%.

Разбавление анизотропных растворов до концентраций ниже 5% показывает обратимость перехода мезофаза — изотропный раствор и постоянство критической точки перехода.

Для исследования типа кривой мезоморфного перехода при изменении температуры раствор с концентрацией полимера 5,5% (на 0,5% превышающей критическую концентрацию) помещали на нагревательный столик микроскопа и, медленно поднимая температуру, наблюдали изменение свечения в скрещенных поляроидах. При 130° происходил переход анизотропного раствора в изотропный. Последующее охлаждение вновь приводило к появлению оптической анизотропии. Многократное повторение этих переходов при нагревании и охлаждении свидетельствует об обратимости фазового превращения.

Для раствора с концентрацией полимера 6% переход к изотропному раствору при повышении температуры до 160° не наблюдается. По-видимому, этот переход находится выше температуры кипения ДМАА ($165,5^\circ$). Сопоставление этих данных указывает на очень крутой подъем кривой критических точек перехода с ростом концентрации.

Для определения положения точки перехода от анизотропного раствора к кристаллическому полимеру было проведено рентгенографическое исследование системы ПБА — ДМАА. Как было отмечено ранее [1], переход от кристаллического состояния полимера к анизотропному раствору характеризуется изменением рефлексов, свидетельствующим о переходе от трехмерного порядка к параллельному расположению цепных молекул в агрегатах с нерегулярным азимутальным разворотом цепей, что характерно для жидкокристаллического состояния.

Серию образцов ПБА с нарастающей концентрацией ДМАА готовили путем смачивания навески полимера раствором ДМАА в этиловом эфире и испарения эфира после выдержки в течение 2—3 суток. Предварительные опыты показали, что этиловый эфир не вызывает каких-либо изменений в рентгенограмме ПБА.

В качестве критерия для оценки перехода ПБА из кристаллического состояния в мезофазу было выбрано изменение межплоскостных расстояний d_{001} и 101 по мере увеличения содержания растворителя в полимере. Из рис. 1 видно, что в области концентраций ДМАА порядка 70—80% начинается резкое изменение межплоскостного расстояния 001 . В этой области наблюдается постепенное ослабление и исчезновение рефлекса, отвечающего межплоскостному расстоянию 101 . Это свидетельствует о разрушении исходной кристаллической структуры ПБА и возникно-

вении новой структуры (переход в мезофазу). Таким образом можно приближенно (учитывая сложность дозирования растворителя в полимер) оценить область перехода от кристаллической фазы к жидкокристаллической как лежащую в пределах 20–30% ПБА.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлена предполагаемая фазовая диаграмма системы ПБА — ДМАА, построенная на основании данных, описанных в экспериментальной части, а также на основании общих сведений о фазовых диаграммах низкомолекулярных систем, образующих мезофазу. Рассмотрим некоторые детали этой диаграммы и основания для ее построения.

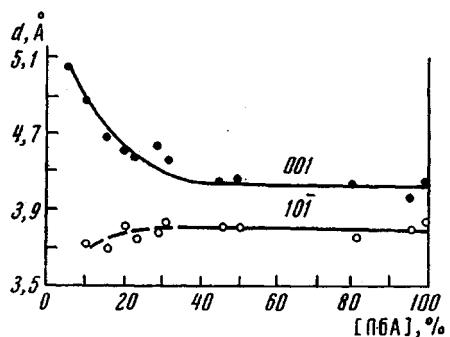


Рис. 1

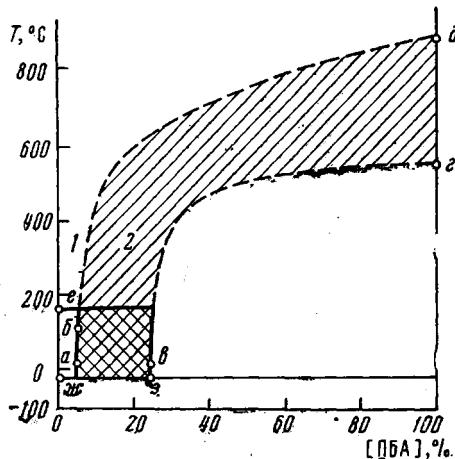


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменений межплоскостных расстояний 001 и 101 в системе ПБА — ДМАА от концентрации полимера

Рис. 2. Общий вид фазовой диаграммы для системы ПБА — ДМАА

Для чистого кристаллического полимера ПБА температура плавления не известна, поскольку задолго до достижения этой температуры происходит интенсивный термический распад полимера. Однако по косвенным данным (экстраполяция температур плавления ароматических полиамидов с промежуточными звеньями между ароматическими циклами на полимер, не содержащий промежуточных звеньев) эту температуру можно ориентировочно оценить как лежащую выше 500° (рис. 2, точка г). Если принять далее, что в данном случае мезофаза энантиотропна по отношению к кристаллической фазе (хотя не исключена возможность и возникновения монотропной фазы в области малых концентраций растворителя), то точка перехода анизотропного расплава в изотропный может быть условно передана на диаграмме точкой д.

Температура плавления ПБА медленно понижается по мере введения растворителя. Это особенно характерно для полимеров, у которых в отличие от низкомолекулярных веществ начало быстрого понижения температур плавления с введением растворителя резко сдвинуто в сторону малых концентраций полимера. Кривая т. пл. — состав для рассматриваемой системы может иметь такой перегиб при приближении к концентрациям полимера 35—40% (рис. 2). Концентрационная точка е на этой кривой, отвечающая комнатной температуре, оценена рентгенографически из описанных выше экспериментов.

По аналогии с двухкомпонентными низкомолекулярными системами, в частности с экспериментально изученной системой *n*-азоксианизол — гидрохинон [4], следует считать, что по мере увеличения концентрации растворителя температурная область существования мезофазы уменьшается.

ется. С учетом этого, а также на основании экспериментально определенных точек *a* и *b* (рис. 2), дан общий ход кривой состав — температура перехода изотропного раствора в анизотропный.

Нижняя часть диаграммы определяется температурой плавления ДМАА (-20° , точка *ж*) и температурой плавления эвтектики ПБА — ДМАА (точка *з*), которая, как и для всех систем с участием высокомолекулярного компонента, мало отличается от температуры плавления растворителя.

Таким образом, фазовая диаграмма исследуемой системы, построенная на основании всех приведенных выше экспериментальных данных и теоретических допущений, имеет три области: 1 — область изотропного состояния; 2 — область жидкокристаллического состояния и 3 — область кристаллического состояния. Области диаграммы, находящиеся выше температуры кипения ДМАА (точка *е*), могут быть изучены лишь при высоких давлениях с учетом, однако, того обстоятельства, что при повышенных температурах начинается термический распад полимера.

Практическая область, в которой может быть реализовано анизотропное состояние системы ПБА — ДМАА для переработки раствора полимера в волокна и другие изделия, лежит в пределах, обозначенных на диаграмме двойной штриховкой. Что касается кинетики фазовых превращений в системе, то равновесие достаточно быстро устанавливается при взаимном переходе мезофаза — изотропный раствор, но значительно медленнее — при переходе в кристаллическое состояние. Однако это характерно для многих полимерных систем, где кристаллизация полимера требует дополнительной термической обработки.

Описанное в настоящей работе построение фазовой диаграммы для системы ПБА — ДМАА, показывающей образование мезофазы, промежуточной между изотропным и кристаллическим состоянием, имеет общее значение в области исследования фазового состояния систем полимер — растворитель. Несмотря на наличие ряда допущений, можно сделать вывод о целесообразности рассмотрения подобных систем с точки зрения применимости к ним правила фаз.

Выводы

1. Проведено поляризационно-микроскопическое и рентгенографическое исследование системы поли-*n*-бензамид — диметилацетамид.
2. Сделана попытка построения фазовой диаграммы этой системы.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
4 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. И. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурия, Высокомолек. соед., **Б13**, 707, 1971.
2. В. Г. Куличихин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, С. П. Папков, Г. И. Кудрявцев, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., **Б15**, 256, 1973.
3. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, изд-во «Химия», 1971.
4. J. S. Dove, M. J. S. De w a r, J. Chem. Soc., 1954, 4617.