

ориентации макромолекул вдоль оси фибриллы. Межплоскостные расстояния, рассчитанные из электронограммы, совпадают с расстояниями, определенными на основании рентгенограмм.

Из приведенных данных следует, что в процессе осаждения ПБА из растворов как изотропных, так и анизотропных при действии осадителя могут возникать структурные элементы фибриллярного типа, фазовое состояние которых можно охарактеризовать как жидкокристаллическое. При этом макромолекулы ориентированы вдоль оси фибриллы. В соответствии с этим процессы ориентации в подобных системах должны быть в значительной степени облегчены. Действительно, для получения ориентированного, прочного волокна достаточно небольшого по кратности вытягивания (1,3—1,5). Такое ориентационное вытягивание, очевидно, обеспечивает условия, исключаящие возникновение дефектов и напряжений, образующихся при больших кратностях вытяжки.

Авторы выражают благодарность Л. П. Мильковой за активное участие в обсуждении результатов работы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
13 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Воложина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., *В13*, 707, 1971.
2. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., *7*, 80, 1965.

УДК 541.64 : 532

СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА

*М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Л. П. Милькова,
С. П. Папков*

Для полимерных студней, как отмечалось нами ранее, характерно разнообразие механизмов возникновения и структурно-морфологических форм [1]. В частности, студни на основе кристаллизующихся полимеров могут образовываться как вследствие незавершенного распада раствора на аморфные фазы [2], так и в результате локальной кристаллизации [3]. Кроме того, студнеобразование может быть связано непосредственно с трехмерной кристаллизацией полимера в виде монокристаллических структур. Так, монокристаллические образования полицетилакрилата в октанолe или петане, контактируя друг с другом непосредственно или с помощью проходных цепей, объединяются в сетку даже при очень низких концентрациях полимера, обуславливая превращение раствора в студень [4].

Представляет особый интерес исследовать способность к студнеобразованию одного из типичных жесткоцепных полимеров — поли-*n*-бензамида (ПБА), для которого характерен переход как в двухмерное (жидкокристаллическое), так и в трехмерное (истинно кристаллическое) состояние. ПБА растворяется в диметилацетамиде (ДМАА), содержащем добавки хлористого лития. При повышении концентрации этого раствора до 5—10% (в зависимости от молекулярного веса ПБА) он переходит из изотропного в анизотропное состояние [5]. При концентрациях полимера, несколько превышающих критические концентрации перехода из изотропного в анизотропное состояние, растворы теряют текучесть и приобретают упругие

свойства, сходные со свойствами студней. Это состояние характерно и для низкомолекулярных веществ, находящихся в жидкокристаллическом состоянии, с тем лишь отличием, что упругие свойства концентрированных анизотропных растворов ПБА выражены значительно резче.

Остается, однако, неясным вопрос о способности к студнеобразованию низкоконцентрированных растворов ПБА в условиях, когда эти растворы находятся в изотропном состоянии, а не в жидкокристаллическом.

При содержании хлористого лития в ДМАА ниже 0,1% ПБА не растворяется даже при очень низких концентрациях. Это обстоятельство было использовано для перевода раствора ПБА в нестабильное состояние путем разбавления исходного концентрированного раствора ДМАА без хлористого лития с целью выяснения возможности застудневания таких нестабильных растворов. Оказалось, что при этом в определенных условиях (при нагревании) нестабильные растворы ПБА образуют студни, поведение и структура которых описаны ниже.

Раствор ПБА в ДМАА с 3% хлористого лития, полученный непосредственно после синтеза, имел концентрацию 12%. Критическая концентрация перехода изотропного раствора в анизотропный составляла 6,5%. Молекулярный вес ПБА, рассчитанный на основании указанной критической концентрации, составлял 23 000 [6]. Раствор ПБА разбавляли чистым (без хлористого лития) ДМАА до концентрации полимера 0,02–0,03%. Приготовленный таким образом раствор заливали в ампулы, запаивали и прогревали при 140–150° в течение 20–30 мин.

В этих условиях растворы ПБА превращались в студни.

Следует отметить, что из всех упомянутых условий студнеобразования в растворах ПБА особое значение имело содержание хлористого лития. При концентрации хлористого лития свыше 0,1% (от веса растворителя) разбавленные растворы ПБА не застудневали.

Образовавшиеся студни быстро подвергались синерезису и легко разрушались при встряхивании ампулы, образуя дисперсный осадок в синеретической жидкости. Разрушение студня имело необратимый характер. После указанного разрушения студень ПБА помещали на угольную подложку и просматривали в электронном микроскопе УЭМВ-100 при увеличении 15 000–20 000. Некоторые из образцов оттеняли платино-углем под углом 15°. Одновременно при просмотре получали электронограмму исследуемого объекта.

Как видно из рисунка, студень ПБА состоит из волокнистых образований, объединенных в изотропную сетку. Густота сетки на различных участках может отличаться в значительной степени. На участках с относительно редким расположением волокнистых образований можно видеть, что они имеют поперечные размеры ~1000–1500 Å. Оценить длину волокнистых образований из-за их взаимного наложения весьма трудно. Однако нужно отметить, что даже между точками переплетения отдельные участки волокнистых образований достигают в длину 2–3 мкм.

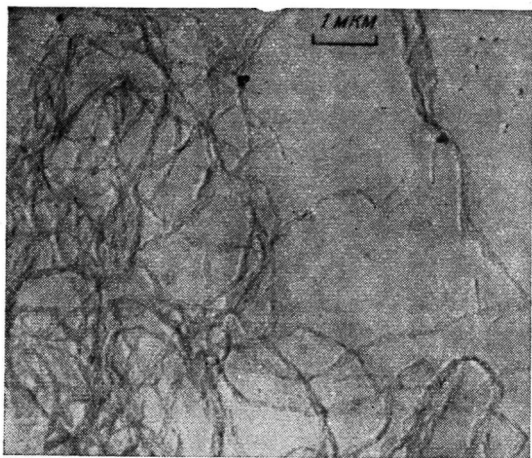
Ниже приведены результаты электронографического изучения волокнистых образований и указаны межплоскостные расстояния d (Å), характерные для кристаллического ПБА, полученного при нагревании пленки до 450°.

Волокнистые образования студня	6,15	4,25	—	3,11	—	2,22	2,07
Кристаллический ПБА	6,15	4,27	3,60	3,08	2,83	2,22	2,07

Сравнение межплоскостных расстояний волокнистых образований студня ПБА с межплоскостными расстояниями кристаллического ПБА показывает, что волокнистые образования характеризуются тремя меридиональными рефлексами (6,15; 3,11; 2,07 Å) и двумя экваториальными (4,25; 2,22 Å). Такая дифракционная картина свидетельствует о кристаллическом фазовом состоянии волокнистых образований.

Приведенные результаты электронно-микроскопического и электронографического исследования структурных элементов студня ПБА указывают на то, что кристаллизация ПБА в растворе в виде волокнистых образований приводит к застудневанию раствора.

Волокнистые образования, имеющие большую протяженность, контактируя, образуют тот сетчатый каркас, который обуславливает возникновение студня. Ячейки сетки заполняются практически чистым растворителем. Такое строение студня, особенно при низких концентрациях полимера, обеспечивает лишь незначительную механическую прочность студня. Поэтому, как отмечалось выше, изученный студень ПБА легко разрушается



Электронно-микроскопический снимок участка студня поли-*n*-бензамида

даже при встряхивании. Быстро идущий синерезис также свидетельствует в пользу рассматриваемой схемы строения студня.

Обращает на себя внимание факт необратимого разрушения студня. Казалось бы, если каркас студня образован за счет непосредственного контактирования волокнистых образований, то этот каркас может после разрушения восстанавливаться. Поведение студня ПБА не исключает предположения, что контакты волокнистых образований осуществляются за счет межкристаллитных связей.

Суммируя все изложенное, можно заключить, что процессы студнеобразования в разбавленных растворах ПБА обусловлены кристаллизацией ПБА.

Полученные данные не позволяют сделать определенный вывод о причинах кристаллизации ПБА в форме волокнистых образований, имеющих очень большую протяженность. Возможно, что эти причины следует связывать со способностью растворов ПБА переходить в жидкокристаллическое состояние, которое может возникать в качестве промежуточной стадии при кристаллизации ПБА.

Авторы выражают благодарность В. Д. Калмыковой за предоставленный поли-*n*-бензамид.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
26 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Иовлева, С. П. Папков, *Высокомолек. соед.*, А16, 627, 1974.
2. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, *Высокомолек. соед.*, Б12, 708, 1970.
3. С. П. Папков, *Студнеобразное состояние полимеров*, «Химия», 1974.
4. Р. В. Тальрозе, *Диссертация*, 1973.
5. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, С. С. Гоухберг, Р. В. Антипова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, *Высокомолек. соед.*, Б15, 357, 1973.
6. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, *Высокомолек. соед.*, Б15, 757, 1973.