

УДК 541.64 : 539.2 : 546.226

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ
ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИД — СЕРНАЯ КИСЛОТА

*Папков С. П., Иовлева М. М., Бандурян С. И.,
Иванова Н. А., Андреева И. Н., Калмыкова В. Д.,
Волохина А. В.*

На основании поляризационно-оптических исследований растворов поли-*n*-бензамида (ПБА) в серной кислоте установлено, что относительно концентрированные растворы этого полимера (11–13%) при обычных температурах могут находиться продолжительное время в неравновесном состоянии, которое характеризуется существованием трех фаз: изотропной, подвижной жидкокристаллической и твердой. Равновесному состоянию отвечает выделение из изотропного раствора твердой фазы. Рассмотрение возможных типов фазового равновесия и результатов электронно-микроскопических исследований этих систем позволяет высказать предположение о возможности образования кристаллосольватов ПБА, выделяющихся в определенных температурно-концентрационных областях в виде твердой равновесной фазы.

Изучению растворов поли-*n*-бензамида (ПБА) в ДМАА посвящены работы [1–5]. Однако в литературе почти полностью отсутствуют сведения о фазовых превращениях и структурообразовании в системе ПБА — серная кислота, хотя с учетом универсальности серной кислоты как растворителя для большинства жесткоцепных полимеров исследование этой системы представляет значительный интерес. В настоящей работе приводятся результаты, полученные при поляризационно-оптическом и электронно-микроскопическом изучении растворов ПБА в серной кислоте.

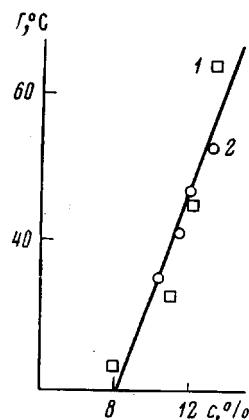
Исходный полимер имел характеристическую вязкость $[\eta] = 1,4 \text{ дл/г}$ и соответственно молекулярную массу, рассчитанную по данным [6], порядка 11 000. 8–13%-ные растворы ПБА в 98%-ной H_2SO_4 готовили из переосажденного полимера при нагревании до 40–50° и получали прозрачные гомогенные растворы. При охлаждении до комнатной температуры растворы, имеющие концентрацию 11% и выше, мутнеют, приобретая перламутровый блеск, характерный для растворов ПБА в жидкокристаллическом (ЖК) состоянии, а по истечении некоторого времени становятся пастообразными. Наблюдение за растворами, помещенными в запаянные капилляры или в герметичные кюветы с плоскоцилиндрическими стенками, вели с помощью оптического микроскопа МИН-8, оборудованного нагревательным столиком. Для изучения фазовых превращений в растворах при нагревании использовали также ДТА. Скорость нагревания составляла 2 град/мин.

Наблюдения показали, что 8–10%-ные растворы ПБА являются изотропными при 20–24° и только при охлаждении до 15° в них появляются двулучепреломляющие твердые частицы сферолитного типа с наличием малтийского креста. 11–13%-ные растворы при нормальной температуре анизотропны, а при повышении температуры переходят в изотропные растворы. Температурно-концентрационная зависимость перехода анизотропного раствора в изотропный, определенная поляризационно-оптическим методом и по данным ДТА, представлена на рис. 1, из которого видно, что с увеличением концентрации полимера температура перехода повышается. Следует отметить, что эти растворы склонны к переохлажде-

нию. При прогревании растворов при температуре на 10–15° выше температуры перехода в изотропное состояние и последующем охлаждении растворы в течение 12–24 час. остаются изотропными, и только по истечении этого времени в них можно наблюдать возникновение и рост участков анизотропных фаз.

Наблюдение этого процесса в оптическом микроскопе при скрещенных поляризаторах дает следующие результаты. Первоначально выделяется подвижная анизотропная фаза, распределенная в виде светящихся частиц на фоне несветящегося изотропного раствора. Затем происходит появление и рост дендритных образований анизотропной твердой фазы, которая постепенно растет за счет исчезновения жидкой анизотропной фазы. На проме-

Рис. 1. Зависимость температур перехода системы ПБА – H_2SO_4 из анизотропного в изотропное состояние от концентрации ПБА по данным поляризационно-оптических измерений (1) и ДТА (2)



жуточной стадии в поле зрения микроскопа можно наблюдать одновременное присутствие всех трех фаз. На рис. 2, а (см. вклейку к стр. 549) с левой стороны видна область ЖК подвижной фазы, а с правой стороны — дендриты твердой фазы. Темный фон относится к изотропной фазе. Свидетельством того, что одна из светящихся фаз является подвижной, служит следующий эксперимент. Если взаимно сдвинуть стекла плоской кюветы, в которой находится система, то жидккая фаза легко деформируется, а твердая остается неизменной (рис. 2, б). Со временем происходит полное исчезновение подвижной анизотропной фазы и разрастание твердой фазы (рис. 2, в). Эта фаза распадается на мелкие твердые фрагменты при механическом воздействии (сжатии стекол).

Если на промежуточной стадии сосуществования трех фаз систему вновь нагреть, то вначале жидкую анизотропную фазу переходит в изотропную, а затем плавится с переходом в изотропный раствор твердая фаза.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют прийти к выводу, что растворы ПБА в H_2SO_4 при переходе в область, расположенную под кривой, приведенной на рис. 1, могут в течение определенного времени находиться в неравновесном состоянии. Равновесие в этой области концентраций и температур, достигаемое при продолжительном стоянии системы (через 2–15 суток), отвечает сосуществованию только двух фаз: изотропной и твердой (дендритного типа). Если промежуточная подвижная фаза может быть идентифицирована как ЖК, характерная и для ДМАА растворов ПБА, то вопрос о природе твердой анизотропной фазы подлежит выяснению. Это может быть ЖК-фаза с высокой концентрацией полимера или кристаллосольват ПБА· $n H_2SO_4$.

Появление новой, высококонцентрированной по полимеру, ЖК-фазы, отличной от подвижной ЖК, относительно подробно изученной для системы ПБА – ДМАА [4, 5], может быть предположительно объяснено, исходя из характера фазовых равновесий в системе жесткоцепной полимер – растворитель, согласно теории Флори [7]. В этих системах могут наблю-

даться два участка равновесия ЖК-фаз с изотропным раствором, как это представлено на схематической диаграмме (рис. 3). В узкой области существования двух фаз концентрации изотропной и анизотропной фаз мало различаются (теоретически соотношение этих концентраций не превышает 1,6). При изменении параметра взаимодействия полимера и растворителя или соответственно при изменении температуры система может перейти в область сосуществования изотропной и высококонцентрированной ЖК-фаз. По расчетам Флори концентрация изотропной фазы в этой широкой области диаграммы очень низка, в то время как концентрация ЖК-фазы приближается к составу чистого полимера (выше 0,9 об. доли полимера). При переходе от изотропного исходного раствора с концентрацией

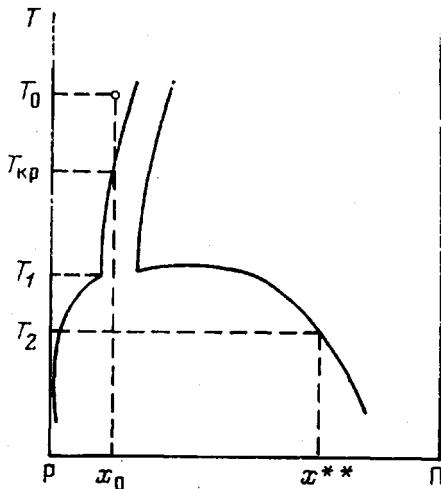


Рис. 3. Схематическая диаграмма фазового равновесия в системе жесткоцепной полимер (П) – растворитель (Р). Пояснения в тексте

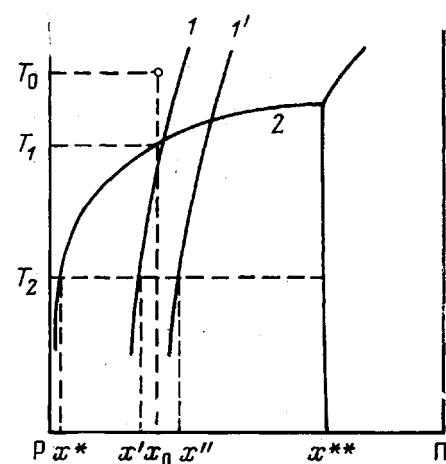


Рис. 4. Взаимное наложение фазовых диаграмм:
1, 1' – ЖК-равновесие; 2 – равновесие изотропный раствор – кристаллосольват (пояснения в тексте)

тией x_0 и температурой T_0 к конечной температуре T_2 система проходит (начиная с температуры T_{kp}) область распада на изотропную и низкоконцентрированную ЖК-фазы. При этом достаточно быстро должны возникать и затем разрастаться зародыши ЖК подвижной фазы. Возникновение зародышей этой фазы облегчается тем, что благодаря малым отличиям ее концентрации от концентрации исходного раствора вероятность флуктуационного образования зародышей относительно велика. В то же время зарождение участков высококонцентрированной ЖК-фазы в области температур T_1-T_2 должно происходить намного медленнее, так как вероятность флуктуаций, отвечающих составу концентрированной ЖК-фазы (x^{**}), существенно меньше. Этим объясняется образование на промежуточном этапе одновременно трех фаз: изотропной, неравновесной подвижной и твердой ЖК.

Альтернативой является предположение о том, что для системы ПБА– H_2SO_4 одновременно с фазовым равновесием, описываемым узким «коридором» сосуществования изотропной и подвижной ЖК-фаз, характерно и другое фазовое равновесие, а именно: равновесие изотропный раствор – кристаллосольват ПБА· n H_2SO_4 (с кратным отношением компонентов). Взаимное наложение этих двух независимых фазовых равновесий схематически изображено на рис. 4, где кривые 1, 1' отвечают границам переходов изотропный раствор – низкоконцентрированная ЖК-фаза x'' , а кривая 2 является ликвидусом кристаллосольвата. Образование зародышей фазы кристаллосольвата подобно случаю обычной кристаллизации

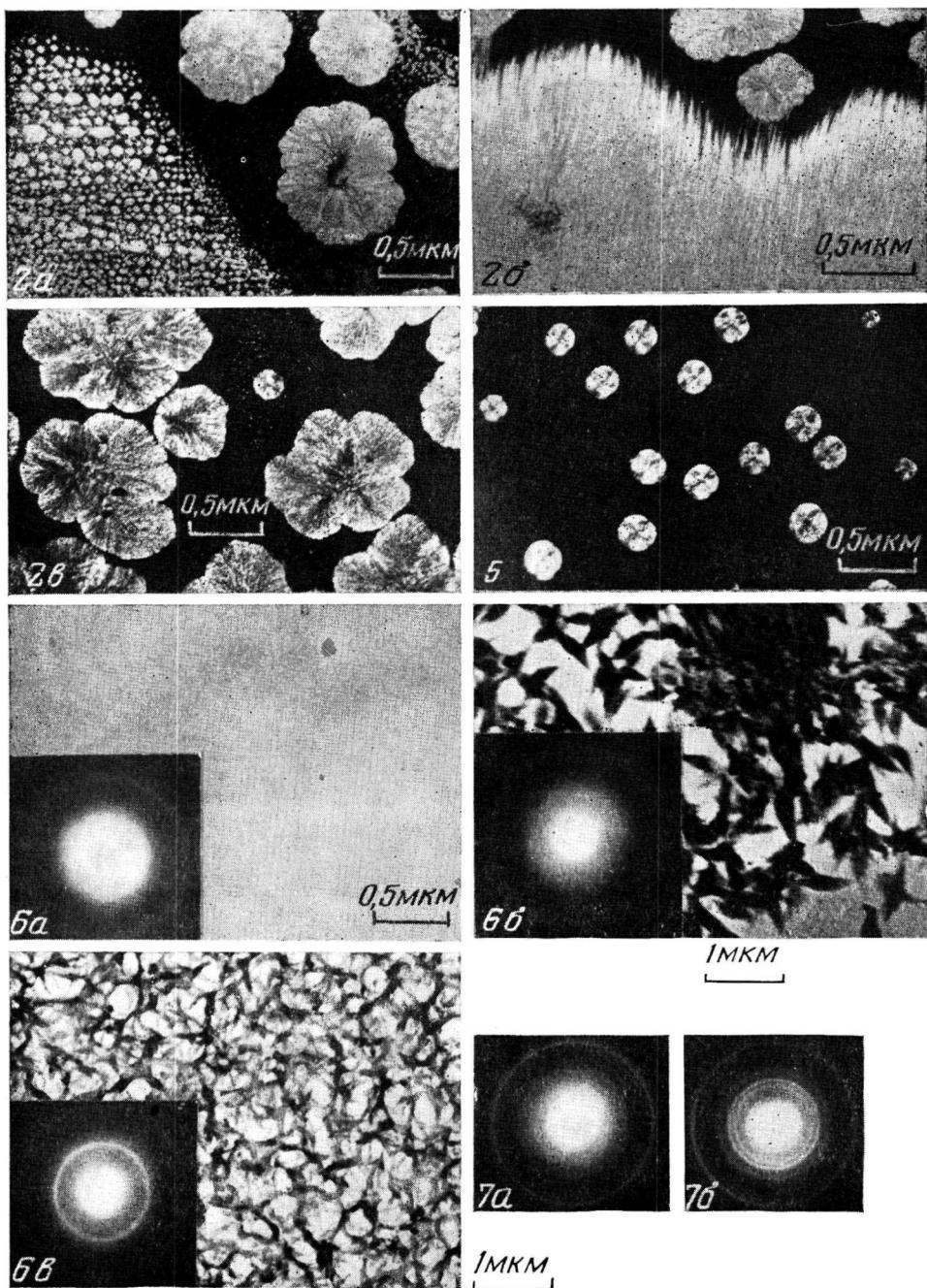


Рис. 2. Фазовые превращения в системе ПБА – H_2SO_4 :
 а — сосуществование трех фаз: подвижной ЖК (левая часть), изотропной (темное поле) и твердой (правая часть); б — деформация подвижной ЖК-фазы (нижняя часть); в — равновесное состояние системы (частицы твердой фазы на фоне изотропного раствора) (снимки получены в поляризованном свете)

Рис. 5. Выделение твердой фазы из растворов ПБА с концентрацией 8% при пониженных температурах (поляроиды скрещены)

Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки пленок, полученных при осаждении раствора ПБА водой:
 а — исходный участок — изотропный раствор, б — исходный участок — твердая фаза, в — исходный участок — подвижная ЖК-фаза

Рис. 7. Электронограммы пленок, осажденных водой и подвергнутых термообработке при 300°:
 а — исходные участки — изотропный раствор и твердая фаза, б — исходный участок — подвижная ЖК-фаза

может происходить с большим индукционным периодом. Поэтому раствор с исходной концентрацией x_0 , охлажденный до температуры T_2 , проходит точку T_{1x_0} без одновременного образования зародышей фазы x^{**} (кристаллосольват). При этом возникает только подвижная ЖК-фаза состава x'' . При выдерживании системы в течение продолжительного времени возникают зародыши фазы x^{**} и начинается переход полимера в равновесную изотропную фазу x^* и в кристаллосольват состава x'' .

В обеих схемах при концентрации исходного раствора ниже границы образования ЖК подвижной фазы должна в равновесном состоянии выделяться только твердая фаза, которая представляет собой или высококонцентрированную ЖК-фазу (по первой схеме) или кристаллосольват (по второй схеме). Действительно, охлажденный до температур порядка 12–15° 8%-ный раствор выделяет твердые образования сферолитного типа (рис. 5).

Прямое электронно-микроскопическое изучение системы в сернокислотной среде не представилось возможным. Поэтому была сделана попытка рассмотреть структуру фаз при выделении полимера под действием осадителя. Структурообразование при выделении ПБА методом электронной микроскопии проводили следующим образом. Пленки, пригодные для электронно-микроскопического изучения на просвет, готовили путем нанесения капли раствора между двумя стеклами с последующим сдвигом стекол до образования очень тонкого слоя и погружением стекла в воду.

Данные, полученные для пленок, сформованных из 8–9%-ных растворов ПБА, показали, что в этом случае образуется плотная однородная структура без признаков гетерогенности на уровне разрешения электронного микроскопа. Аналогичные результаты получаются, если формовать пленку из 11–13%-ных растворов, находящихся при температуре 65–70°, т. е. выше температуры перехода системы в изотропное состояние. Иная картина наблюдается для анизотропных растворов с неустановившимся равновесием. В пленках обнаруживаются три типа структур: плотная однородная структура, возникающая из изотропных участков пленки (рис. 6, а), крупные овощного типа структурные элементы со строгой геометрией и близкие по размерам, что может отвечать распаду на части твердых дендритных образований (рис. 6, б), и сеточно-пластинчатая структура, которую по происхождению можно отнести к исходной подвижной ЖК части системы (рис. 6, в).

Анализ электронограмм, полученных для каждого из описанных участков, соответственно дал следующие результаты. Изотропная фаза показывает наличие аморфного гало и одного рефлекса, соответствующего межплоскостному расстоянию 2,05 Å. После прогревания при 300° электронограмма с этого участка имеет меридиональные рефлексы: 2,05; 3,11 и 6,27 Å и не имеет экваториальных рефлексов (рис. 7, а). Это означает, что изотропные участки при нагревании переходят в ЖК-состояние, что вообще должно быть характерно для аморфных жесткоцепных полимеров, которые, будучи зафиксированными в аморфном состоянии в результате быстрого осаждения из изотропных растворов, при сообщении макромолекулам подвижности в результате нагревания до высоких температур стремятся перейти в упорядоченное ЖК-состояние. Указанные рефлексы констатированы для жидких кристаллов, полученных ранее из растворов ПБА в ДМАА [4].

Для участков с сетчато-пластинчатой структурой получены электронограммы с интенсивным экваториальным рефлексом, отвечающим межплоскостному расстоянию 3,69 Å. Появление этого рефлекса указывает на начало кристаллизации ПБА. Термическая обработка усиливает кристаллизацию полимера, и на электронограмме появляется набор рефлексов, идентифицируемых как рефлексы кристаллического ПБА (рис. 7, б). Явление относительно быстрой кристаллизации ЖК подвижной фазы было отмечено ранее при исследовании системы ПБА – ДМАА [5]. По-видимо-

му, подвижность и упорядоченность ЖК-фазы способствуют более быстрому возникновению зародышей истинно кристаллической структуры, чем для случая осажденной изотропной фазы, где упорядочение при нагревании достигает только стадии жидкого кристалла.

Казалось бы, что при наличии строгой огранки элементов твердой фазы на электронограммах от этих участков должны появиться новые рефлексы, отвечающие или решетке кристаллосольваты, или новой ЖК-фазе. Однако здесь обнаруживается только аморфное гало и рефлекс, отвечающий межплоскостному расстоянию 2,05 Å (упорядоченность вдоль цепи главных валентностей). При нагревании повторяется та же картина, что и для изотропных участков, т. е. переход в ЖК-состояние без признаков кристаллизации ПБА (рис. 7, а). Это своеобразное поведение участков твердой фазы, а именно наличие строгой геометрической формы элементов твердой фазы при отсутствии рефлексов, указывающих на трехмерную упорядоченность, может быть предположительно истолковано как разрушение (аморфизацию) кристаллосольваты ПБА·*n*H₂SO₄ при сохранении морфологии этих элементов в условиях удаления растворителя. Малая подвижность твердой фазы не способствует тому переходу, который осуществляется для подвижной ЖК-фазы, а нагревание обеспечивает лишь некоторое преобразование аморфизированной структуры в обычный ЖК-порядок.

Исследования с целью уточнения вопроса о характере твердой равновесной фазы продолжаются.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
10 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., *B13*, 707, 1971.
2. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Л. П. Милькова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., *B17*, 190, 1975.
3. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaeffgen, R. W. Gulrich. Polymer Preprints, *17*, 53, 1976; M. Panar, L. P. Beste, *ibid*, p. 65.
4. С. П. Папков, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., *B17*, 188, 1975.
5. М. М. Иовлева, С. П. Папков, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., *B19*, 831, 1976.
6. Г. Е. Прозорова, А. В. Павлов, М. М. Иовлева, Р. В. Антипова, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., *B18*, 111, 1976.
7. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., *A234*, 73, 1956; J. Macromolec. Sci., *B12*, 1, 1976.

STRUCTURE FORMATION IN THE SYSTEM POLY-*p*-BENZAMIDE — SULFURIC ACID

Papkov S. P., Iovleva M. M., Banduryan S. I.,
Ivanova N. A., Andreeva I. N., Kalmykova V. D.,
Volokhina A. V.

S u m m a r y

The polarization-optical studies have shown that at ordinary temperatures relatively concentrated (11–13%) poly-*p*-benzamide (PBA) solutions in sulfuric acid can remain for a long time in nonequilibrium state, which is characterized by the coexistence of three phases: isotropic, mobile liquid crystalline and solid. The equilibrium state corresponds to separation of the solid phase from the isotropic solution. Analysis of various possible phase equilibrium types and of the results of electron-microscopic studies of the systems in question points to the possibility of PBA crystal solvates being formed, which in certain temperature-concentration ranges separate out as a solid equilibrium phase.