

**ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ
ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИД — СЕРНАЯ КИСЛОТА**

Папков С. П.

В продолжение ранее проведенных исследований растворов поли-*n*-бензамида (ПБА) в концентрированной серной кислоте ниже описан схематический вид диаграммы равновесия фаз в этой системе. Анализ этой диаграммы имеет серьезное теоретическое и практическое значение, поскольку ПБА может служить модельным полимером с очень высокой жесткостью молекулярной цепи. Интерес к таким полимерам возник в последнее время в связи с получением из них высокопрочных волокон.

Полученные в процессе исследования указанной системы экспериментальные данные выявили не только условия перехода жесткоцепных полимеров в жидкокристаллическое состояние, но и одну ее специфическую особенность, заключающуюся в образовании еще недостаточно изученного состояния полимеров в виде кристаллосольватов. Возникновение кристаллосольватов в данном случае обусловлено наличием достаточно прочных энергетических связей между амидными группами полимера и молекулами серной кислоты.

Если учесть, что фазовые превращения в этой и других аналогичных системах протекают во времени, причем возникают промежуточные метастабильные состояния в результате взаимного наложения друг на друга отдельных видов фазового равновесия, то становится понятным наличие осложнений, которые возникают при оперировании с растворами подобных полимеров.

Изложение особенностей указанной системы целесообразно провести на основе общей схематической диаграммы состояния ее в том виде, как она была получена в результате суммирования отдельных экспериментальных фактов, описанных в работах [1–3].

На рис. 1 приведена эта схематическая диаграмма состояния в координатах состав x — температура T . Через Р обозначен растворитель (концентрированная серная кислота), а через П — полимер. Диаграмма характеризуется сочетанием нескольких областей фазового равновесия. Под кривой 1 находится область равновесия кристаллосольвата (КС) с изотропным раствором (И) до концентрации x_a (область И+КС) или с анизотропным (жидкокристаллическим) раствором (А) до концентрации x_{kc} (область А+КС). Кривая 1 соответствует изменению температуры плавления кристаллосольвата с концентрацией полимера в системе. По мере увеличения концентрации полимера температура плавления кристаллосольвата возрастает, достигая максимума при x_{kc} (T_{kc}). При концентрации x_{kc} система представляет собой чистый кристаллосольват.

Экспериментальная кривая 1 прослежена до концентраций порядка 18–20% (по массе). Она устанавливается по температуре плавления кри-

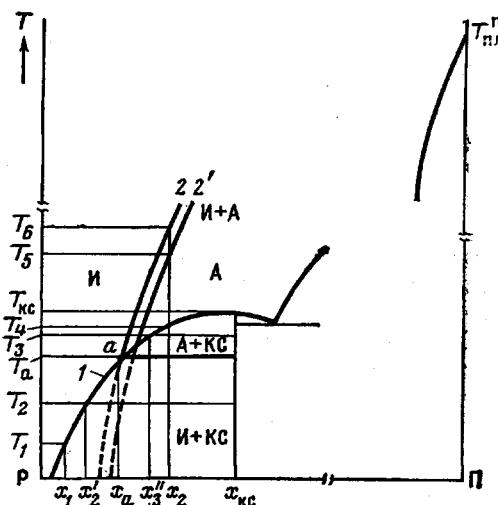


Рис. 1. Схематическая диаграмма состояния системы поли-*n*-бензамид — серная кислота

сталлосольвата, причем в зависимости от исходной концентрации полимера система представляет собой или взвесь изолированных сферолитов кристаллосольвата в изотропном растворе соответствующей концентрации (при малых общих концентрациях полимера в системе) или полностью затвердевшую массу, в которой сферолиты кристаллосольвата связаны между собой, а равновесный изотропный раствор находится в виде включений в сплошном твердом теле (при повышенных общих концентрациях полимера).

При низких концентрациях полимера выделение сферолитов кристаллосольвата из исходного гомогенного раствора, полученного, например, путем охлаждения нагретого выше кривой I раствора, происходит довольно медленно, что связано с обычной для большинства полимерных систем малой скоростью зародышеобразования кристаллической фазы. Более точные данные о температурах перехода получаются при нагревании раствора с уже выделившимися сферолитами.

При нагревании взвеси сферолитов кристаллосольвата до температуры, определяемой положением кривой I в области концентраций ниже x_a , происходит полный переход к однофазному изотропному раствору. Например, при исходной концентрации x , температура такого перехода будет равна T_1 . При охлаждении полученного изотропного раствора ниже T_1 через определенное время вновь возникают сферолиты кристаллосольвата, находящиеся в равновесии с изотропным раствором [2].

Сложность выделения сферолитов из растворов в концентрированной серной кислоте с удалением изотропного раствора, не позволяет проанализировать состав кристаллосольвата с достаточной точностью. Эксперимент дает мольное отношение, приближенно равное 8 молекулам серной кислоты на одно фенильное звено полимера, но эта величина, по-видимому, завышена в отношении содержания серной кислоты.

Вторая основная особенность рассматриваемых систем заключается в известном превращении изотропных растворов в анизотропные (переход в жидкокристаллическое состояние) при повышенных концентрациях полимера. При достижении некоторой критической концентрации x^* жесткие макромолекулы не могут находиться в растворе в присущей им равновесной конформации в произвольном друг относительно друга положении. Для размещения в заданном объеме они должны претерпеть определенное взаимное упорядочение. При дальнейшем увеличении концентрации за пределы x^* возрастает доля взаимноупорядоченных макромолекул и при некоторой концентрации x^{**} , которая составляет приближенно полуторакратную величину от x^* , совершается полный переход всего полимера в упорядоченное (жидкокристаллическое) состояние. Положение узкого концентрационного коридора между x^* и x^{**} теоретически должно мало зависеть от температуры. Однако для изучаемых систем благодаря энергичному взаимодействию между амидными группами полимера и молекулами кислоты наблюдается заметное отклонение от теоретического положения в сторону сдвига границ x^* и x^{**} с ростом температуры в область более высоких концентраций. Экспериментальные данные показывают, что эти критические концентрации заметно возрастают с температурой, хотя ширина коридора, по-видимому, мало изменяется [1–3]. На схематической диаграмме состояния, приведенной на рис. 1, этот коридор обозначен кривыми $2(x^*)$ и $2'(x^{**})$. Если система находится выше кривой плавления кристаллосольвата (T_{kc}), то по мере повышения концентрации будут наблюдаться следующие переходы: изотропный раствор (область И) — существование изотропной и анизотропной фаз (область И+А) — полностью анизотропный раствор (область А).

Представляет интерес проследить фазовые превращения, которые наблюдаются с повышением температуры при концентрациях полимера в системе, приближающейся к составу кристаллосольвата, например при условии показанной на диаграмме концентрации x_2 . В области И+КС для

этой концентрации при некоторой температуре T_2 существуют две фазы: изотропный раствор с концентрацией x_2' и кристаллосольват x_{kc} . Как уже отмечено, при повышенных концентрациях полимера кристаллосольватные сферолиты образуют непрерывную структуру, в которую включены участки изотропного раствора. Вся система представляет собой твердое тело. Но выше температуры T_a состав изотропной фазы начинает превышать критическую концентрацию перехода в жидкокристаллическое состояние и возникает система, содержащая одновременно с кристаллосольватом жидкокристаллическую фазу. Например, для температуры T_3 в рав-

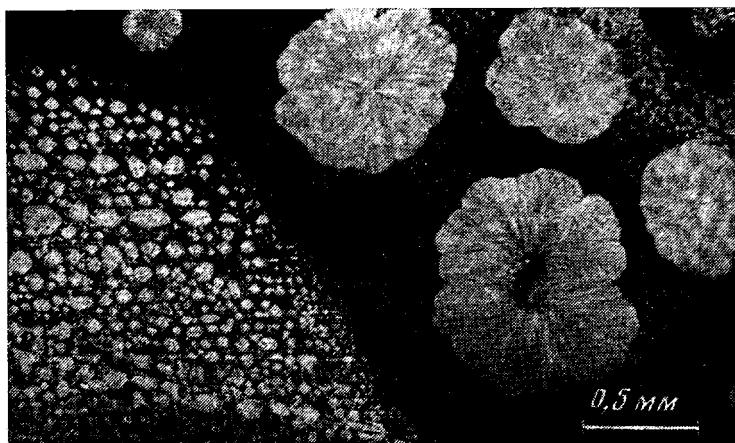


Рис. 2. Переходное состояние системы ПБА – серная кислота: подвижная жидкокристаллическая фаза (левая часть снимка), изотропный раствор (темное поле) и сферолитные образования кристаллосольвата (правая часть снимка). Снимок сделан в поляризованном свете

новесии будут находиться кристаллосольват состава x_{kc} и анизотропная фаза состава x_3'' , причем по мере повышения температуры количество кристаллосольватной фазы будет уменьшаться за счет возрастания подвижной анизотропной фазы. При микроскопическом исследовании препаратов наблюдается разрушение твердообразного тела, и система представляет собой дискретные частицы кристаллосольвата, расположенные в анизотропном растворе [4]. При температуре T_4 происходит полное плавление сферолитов кристаллосольвата, и система становится однофазной, состоящей полностью из анизотропного раствора (переход из области А+КС в область А).

По мере роста температуры при заданной концентрации x_2 достигается точка $T_5 - x_2$, выше которой система вновь попадает в двухфазную область, где сосуществуют уже изотропный и анизотропный растворы (область И+А). Наконец, при температуре T_6 совершается полный переход системы в область изотропного раствора (область И).

Все эти переходы из области И+КС через области А+КС, А, И+А и в область И экспериментально прослеживаются при помощи поляризационно-микроскопического, реологического и других методов для концентраций 5–20%, если исходить из полимеров с молекулярной массой 10^4 – $5 \cdot 10^4$. Для низких молекулярных масс полимера кривые 2, 2' соответственно смещаются в сторону более высоких концентраций (более подробно см. в работах [1, 3]).

Недостаточно изученной из-за экспериментальных трудностей (вязкость системы и близость температуры плавления кристаллосольвата к области интенсивного распада полимера в сернокислотном растворе) остается область концентраций, где согласно общему принципу строения

диаграмм состояния систем с образованием кристаллосольваты наблюдается максимум температур его плавления. Дело в том, что при температурах выше 80–90° начинается относительно быстрая деструкция ароматических полиамидов в сернокислотном растворе. Поэтому, в частности, не представляется возможным установить, имеем ли мы дело в данном случае с конгруэнтным (без разложения) или с инконгруэнтным (с разложением) плавлением кристаллосольваты при более высоких температурах. На диаграмме рис. 1 показан вариант с конгруэнтным плавлением. Не исключено также, что в этой системе имеются не один, а два или более типов кристаллосольватов с различным соотношением полимера и кислоты. Поэтому на схематической диаграмме кривые фазового равновесия оборваны и показан кроме начального участка также лишь небольшой отрезок кривой плавления чистого полимера при малых добавках кислоты. В практическом отношении это обстоятельство пока не имеет решающего значения, так как растворы с концентрацией выше 18–20% не перерабатывают из-за высокой вязкости и деструкции при повышенных температурах. Но в теоретическом отношении продолжение исследований в более далеких концентрационных областях представляло бы значительный интерес.

Третья особенность этих систем связана с кинетикой фазовых переходов. Замедленная кристаллизация, характерная для полимеров вообще, проявляется в данном случае следующим образом. Как видно из схематической диаграммы состояния, в этой системе взаимно налагаются два типа равновесия — кристаллосольватное и жидкокристаллическое. Это взаимное наложение двух равновесий отмечено на рис. 1 в виде продолжения пунктирными линиями кривых 2 и 2' (жидкокристаллическое равновесие) в область кристаллосольватного равновесия. Если однофазный раствор с концентрацией x_2 охладить от температуры T_1 до температуры T_2 , то наблюдаются следующие явления. По прошествии некоторого времени в изотропном растворе возникают участки жидкокристаллической фазы и затем устанавливается жидкокристаллическое равновесие. Но системе при температуре T_2 и концентрации x_2 отвечает равновесие изотропный раствор — кристаллосольват. Однако возникновение критических по размеру зародышей кристаллосольватной фазы происходит еще медленнее, чем возникновение жидкокристаллической фазы. Поэтому охлажденный до температуры T_2 раствор, метастабильный как в отношении жидкокристаллического, так и в отношении кристаллосольватного равновесий, претерпевает последовательно переходы первоначально к жидкокристаллическому, а лишь затем к кристаллосольватному равновесиям. Это легко констатируется микроскопически. В частности, на рис. 2 показано промежуточное состояние, когда совершается переход от установленного ранее жидкокристаллического равновесия к окончательному кристаллосольватному. На микрофотографии видны одновременно жидкокристаллическая фаза (в виде светящихся в поляризованном свете при скрещенных поляроидах капель жидкокристаллической фазы), изотропная фаза (темное поле) и разрастающиеся участки кристаллосольваты.

Следует в заключение отметить, что рассмотренные системы являются наиболее сложными из всех до настоящего времени описанных в литературе систем с заторможенными переходами к окончательному равновесию. Обычно речь идет об одинарном переходе от метастабильного состояния к равновесному. Здесь же система претерпевает переход от одного метастабильного состояния (неравновесный однофазный раствор) в другое метастабильное состояние (неравновесное жидкокристаллическое состояние) и лишь затем в равновесное состояние с выделением кристаллосольваты. Приведенная на рис. 1 схема фазового равновесия объясняет возможность таких переходов и может служить моделью для аналогичных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Куличихин, Н. В. Васильева, Л. Д. Серова, В. А. Платонов, Л. П. Милькова, И. Н. Андреева, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., A18, 590, 1976.
2. С. П. Папков, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, И. Н. Андреева, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., A20, 658, 1978.
3. В. Г. Куличихин, В. А. Платонов, Л. П. Милькова, И. Н. Андреева, Н. В. Лукашева, А. В. Волохина, С. П. Папков, Высокомолек. соед., A20, 2224, 1978.
4. В. А. Платонов, Кандидатская диссертация, Москва, ВНИИВ, 1978.

УДК 541.64:539.3:547 (422+239)

ОСОБЕННОСТИ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ТРИТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛА И ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА

Лаптев С. В.

При исследовании линейных кристаллизующихся полиуретанов было высказано предположение [1, 2] о возможности независимого поведения сегментов различной гибкости при кристаллизации и плавлении этих соединений, причем существенное значение при этом играет соотношение между уретановыми и остальными звеньями макромолекулы.

Цель данной работы — исследование ориентационного поведения уретановых и эфирных участков линейного кристаллизующегося полиуретана на основе тритетраметиленгликоля и гексаметилендиизоцианата общей формулы $\{-(O(CH_2)_4)_nOCONH(CH_2)_6NHCO-\}$, где соотношение между гибкими (эфирными) участками полиуретановой цепи и уретановыми такое, что, по-видимому, можно ожидать проявление микроассоциирования сегментов различной природы.

Сведения об ориентационном поведении эфирных и уретановых участков цепи полиуретана можно получить, изучая дихроизм различных полос в ИК-спектре, связанных с колебаниями определенных функциональных групп. Как и при изучении сегментированных полиуретанов [3—6], для характеристики ориентации уретанового участка был выбран дихроизм полос валентных колебаний групп NH и CO; об ориентации гибких фрагментов судили по изменению дихроизма полос валентных колебаний групп CH₂. Хотя CH₂-группы входят и в уретановый участок цепи, но их вдвое меньше, поэтому дихроизм полос колебаний CH₂-групп будет характеризовать преимущественно ориентационное поведение гибких фрагментов (в предположении, что коэффициенты поглощения для групп CH₂ уретановых и эфирных фрагментов близки). Угол между моментом перехода и локальной осью цепи принимается равным 90° для групп CH₂ и NH, а в случае группы CO — 79° [3, 4].

Синтез исследованного полиуретана описан в работе [7]. Пленки для исследования готовили из 3%-ного раствора полимера в диметилформамиде на стеклянной подложке при температуре 100°. Отметим, что спектр пленки, полученной из раствора, в области «кристаллических» полос идентичен спектру полученной отжигом закаленной из расплава пленки. Дифрактограмма такой пленки показывает наличие трехмерного кристаллического порядка в системе [8]. Спектры записывали на спектрофотометре UR-20 в области частот 1500—1800 и 2700—3600 см⁻¹ с использованием поляризационной приставки ИПП-12. Щелевая программа при записи обычных спектров — 4, при записи дифференциальных — 8, скорость сканирования 25 и 64 см⁻¹/мин. Чтобы исключить поляризацию прибором, образец помещали под углом 45° к направлению щели. Для записи дифференциальных спектров, которые по-