

УДК 541.64:539.2:536.7

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
В РАСТВОРАХ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА**

***Бандурян С. И., Иовлева М. М., Иванова Н. А.,
Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П.***

Методами поляризационно-оптической и электронной микроскопии изучено структурообразование при фазовых превращениях в концентрированных растворах поли-*n*-фенилентерефталамида в серной кислоте. Полученные данные объяснены различными типами фазового равновесия. Показано, что в определенных условиях большое влияние на структурообразование оказывает кристаллизация в форме кристаллосольватов состава поли-*n*-фенилентерефталамид·*n*H₂SO₄. Все наблюдаемые структурно-морфологические картины хорошо описываются с помощью фазовой диаграммы, ранее предложенной для поли-*n*-бензамида.

Достаточно полные представления о поведении системы полимер — растворитель в широком интервале температур можно составить, располагая фазовой диаграммой и данными относительно морфологии структуры, возникающей в условиях фазовых превращений.

Однако такие комплексные данные не всегда удается получить, и число полимерных систем, охарактеризованных в этих двух аспектах одновременно, сравнительно невелико [1]. Совокупность результатов исследований отдельных видов фазовых превращений и ряда процессов структурообразования для одного из типичных представителей жесткоцепных полиамидов, поли-*n*-бензамида (ПБА), позволила построить в основных чертах фазовую диаграмму [2]. Эта диаграмма, как можно предполагать, должна быть справедливой и для других полиамидов, подобных ПБА. Близким по химическому строению и по многим свойствам к ПБА является поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА) [3]. Данная работа посвящена выяснению морфологии структуры, возникающей в условиях фазовых превращений сернокислотных растворов ПФТА.

Для исследования использовали 8–20%-ные растворы ПФТА в 99–100%-ной серной кислоте. Полимер имел $[\eta]=4,7 \text{ дL/g}$ и соответственно молекулярную массу, рассчитанную по уравнению $[\eta]=7,9 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,08}$, равную $\sim 28\,000$. Основными методами исследования служили оптическая и электронная микроскопия. Для микроскопических исследований растворы запаивали в тонкие капилляры, принимая меры против попадания влаги воздуха. При изучении влияния ориентирующих сил на поведение системы поступали следующим образом: каплю раствора помещали между двумя предметными стеклами, сдвигали их друг относительно друга и терmostатировали в герметичной кювете. Просмотр проводился с помощью оптического микроскопа МИН-8, оборудованного нагревательным столиком. Концентрацию и температуру изменяли, исходя из фазовой диаграммы. Образцы для электронно-микроскопического изучения готовили, помещая стекла с нанесенным на них раствором в воду. Полученную пленку переносили на опорные сеточки, сушили и просматривали в просвечивающем электронном микроскопе УЭМВ-100. Предварительные опыты показали, что при таком препарировании удается зафиксировать ту морфологию, которую имел тонкий слой раствора в момент погружения в воду. Так, например, в определенных условиях в тонком слое раствора, находящегося между стеклами, с большой скоростью начинают расти сферолиты кристаллосольватов, и через некоторое время они заполняют весь объем раствора. При этом после обработки водой и сушки оптическая картина остается практически неизменной, наблюдается лишь

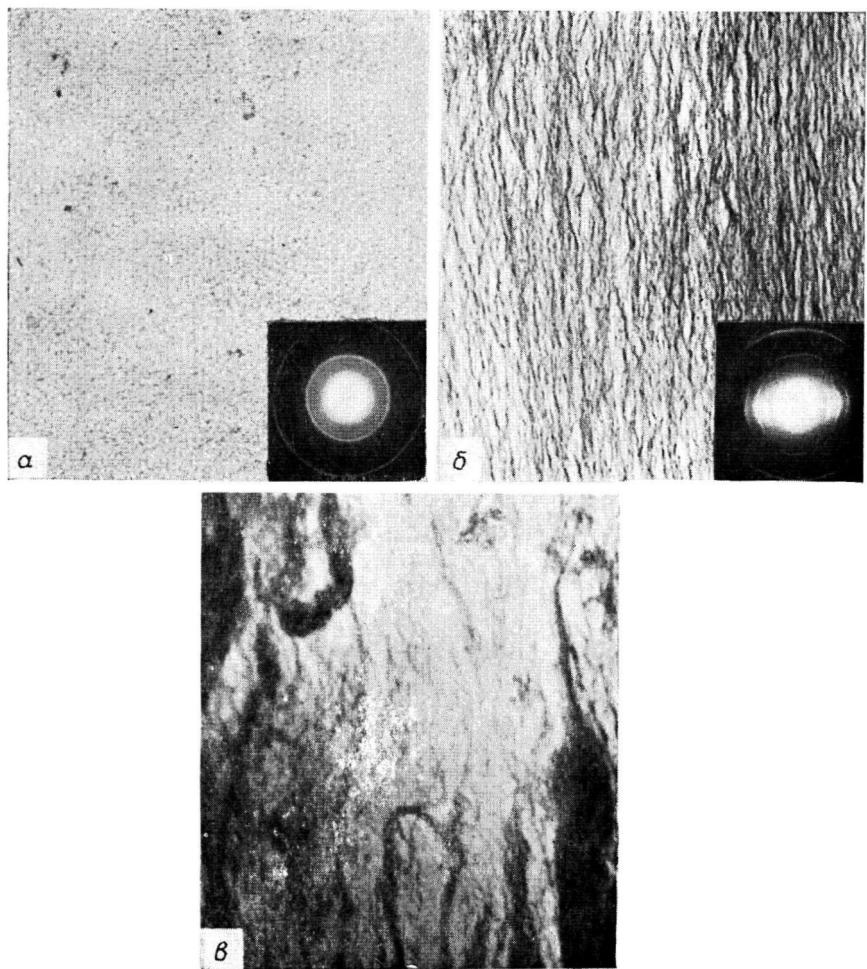


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки пленок, полученных из 12%-ного раствора ПФТА в серной кислоте, находящегося в изотропном (*α*) и в анизотропном состоянии (*β*), а также в виде эмульсии анизотропной фазы в изотропной (*γ*) ($\times 10\,000$)

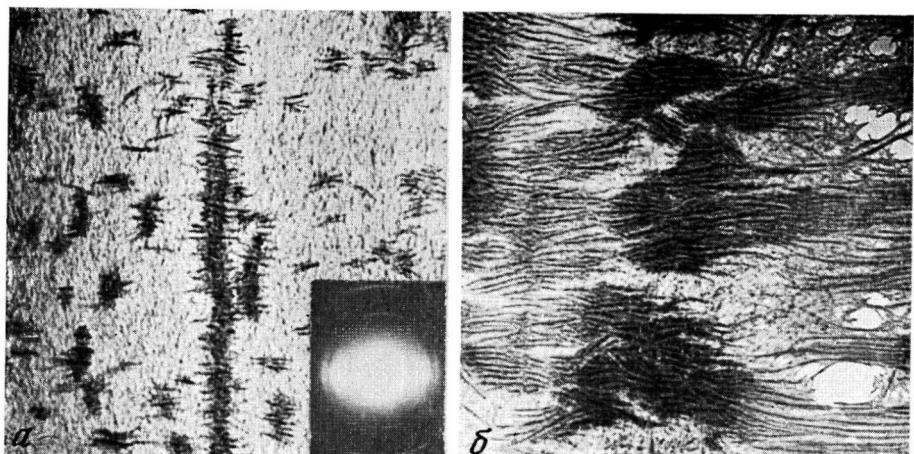


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки пленок, полученных из ориентированных слоев раствора в начальные моменты кристаллизации (а) и после завершения процесса кристаллизации (б) ($\times 12\,000$)

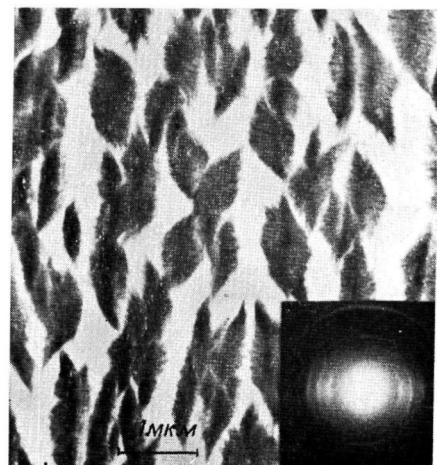


Рис. 5. Кристаллы, возникшие при охлаждении раствора в массе ($\times 12\,000$)

незначительная усадка. Из этого следует, что несмотря на изменение фазового состояния (переход от кристаллосольваты к кристаллическому полимеру) морфология кристаллосольвата сохраняется. Процесс роста сферолитов можно остановить на любой стадии, помещая стекла в воду. Таким образом, воздействие водой позволяет фиксировать морфологию, которую имел тонкий слой в момент погружения в осадитель.

Для рассмотрения полученных результатов целесообразно воспроизвести в общем виде фазовую диаграмму из работы [2].

Под кривой 1 ниже T_0 (рис. 1) находится область равновесия кристаллосольвата (КС) с изотропным раствором (И) и с анизотропным раствором (А) выше концентрации X_0 и температуры T_0 . Между кривыми 2 и 2' заключена узкая область ($A+I$), в которой существуют две жидкие фазы, изотропная и анизотропная, близкие по составу. Между кривыми 1 и 2' находится область анизотропного раствора.

В соответствии с этой фазовой диаграммой раствор концентрации X_2 при охлаждении должен претерпевать целый ряд фазовых превращений. Выше температуры T_4 раствор является изотропным. В интервале температур T_4 и T_3 существуют жидкие изотропная и анизотропная фазы, причем при температурах, близких к T_4 , в изотропной матрице, как об этом свидетельствуют данные оптической микроскопии, находятся капли анизотропного раствора. При более низких температурах происходит обращение фаз и матричной становится анизотропная фаза. Между T_3 и T_2 раствор становится полностью анизотропным. При дальнейшем охлаждении (T_2-T_0) существуют анизотропный раствор и кристаллосольват состава $X_{KС}$ и, наконец, при охлаждении ниже T_0 , например до T_1 , должно устанавливаться равновесие между изотропным раствором и кристаллосольватом. Интересно отметить, что при относительно быстром охлаждении вследствие замедленности установления равновесия возможно временное существование трех фаз: изотропной, неравновесной анизотропной и кристаллосольватной.

Все перечисленные фазовые превращения осуществляли в тонких слоях и выясняли их морфологию. Так, если получить на стекле тонкий слой 12%-ного раствора (эта концентрация на диаграмме условно обозначена как X_2) в условиях, когда он находится при повышенной температуре над кривой 2, т. е. в области изотропного состояния, и сразу поместить его в воду, то образуется пленка с однородной плотной структурой, элементы которой почти не разрешаются электронно-микроскопически (рис. 2, а). Аналогичная структура формируется при комнатной температуре из 3–4%-ных растворов, являющихся изотропными в этих условиях (концентрация ниже X_1). Электронограммы пленок имеют круговые рефлексы, свидетельствующие о том, что в данном случае нет преимущественной ориентации, несмотря на действие ориентирующих сил при препарировании раствора (сдвиг стекол). Условия этих опытов и приведенные данные позволяют считать, что при взаимодействии изотропного раствора с водой образуется однородная, слабогетерогенная неориентированная структура.

При получении пленок из растворов, находящихся под кривой 2', т. е. из жидких анизотропных растворов, формируется система ориентированных волокнистых образований (рис. 2, б). Электронограммы с таких ориентированных участков пленок имеют дуговые рефлексы, свидетельствую-

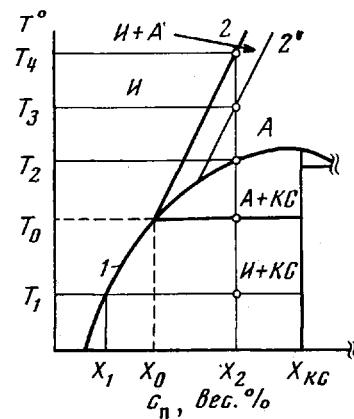


Рис. 1. Схематическая фазовая диаграмма системы ароматический полиамид — серная кислота

щие об ориентации макромолекул полимера в направлении сдвига. Такое поведение анизотропных растворов, отличное от случая изотропного раствора, объясняется тем, что анизотропный раствор может находиться в ориентированном состоянии в течение длительного времени, достаточного для фиксации такого состояния осадителем. Изотропный же раствор, хотя и ориентируется при сдвиге, практически мгновенно теряет ориентацию после прекращения воздействия.

Как уже отмечалось, в области узкого концентрационного коридора между кривыми 2 и 2' возможно образование эмульсии анизотропной фазы в изотропной среде и эмульсии изотропной фазы в анизотропной. Различ-

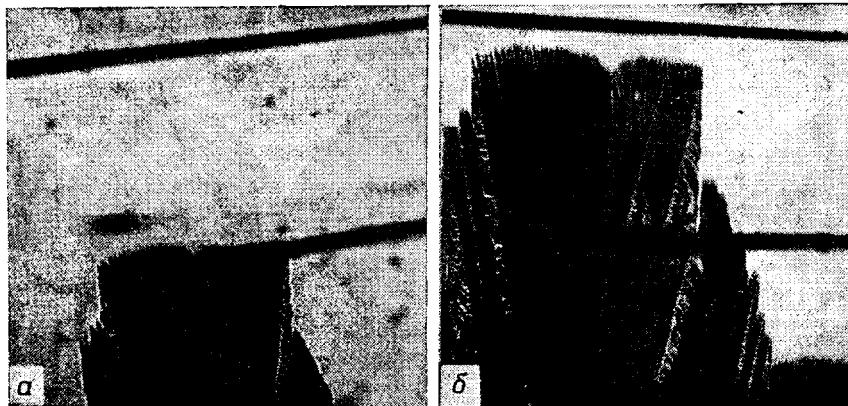


Рис. 3. Участок сферолита кристаллосольваты ПФТА- $n\text{H}_2\text{SO}_4$, возникшего при охлаждении 18%-ного анизотропного раствора (а, б). Снимки сделаны с интервалом 10 с; поляроиды скрещены ($\times 60$)

ная способность анизотропного и изотропного раствора к ориентации должна, как можно предполагать, проявляться при получении пленок из подобных эмульсий. Действительно, при приготовлении пленок из эмульсии, в которой матричной является изотропная фаза, наблюдается своеобразная структура: волокнистые элементы, вытянутые вдоль направления сдвига, расположены внутри участков с однородной плотной структурой (рис. 2, в). Учитывая данные, представленные на рис. 2, а и б, можно прийти к заключению, что волокнистые элементы (рис. 2, в) формируются из анизотропной фазы эмульсии, а однородные плотные — из изотропной.

При изменении соотношения фаз, когда матричной становится анизотропная фаза, пленка состоит главным образом из ориентированных волокнистых образований, между которыми имеются участки, сформированные из изотропной фазы. Таким образом, используя прием фиксации структуры осадителем, можно электронно-микроскопически наблюдать различия в структуре пленок, полученных в поле ориентирующих сил из раствора одной и той же концентрации, но находящегося в различных состояниях: в изотропном состоянии (область над кривой 2), в случае эмульсии анизотропного раствора в изотропном (несколько ниже кривой 2) и в полностью анизотропном состоянии (область А, между кривыми 1 и 2'). Эти данные прямым образом показывают, что для получения ориентированной однородной структуры необходимо, чтобы исходный раствор находился в области А, т. е. в равновесном анизотропном состоянии.

Согласно фазовой диаграмме, когда система попадает в область под кривой 1, выше T_0 , сосуществуют анизотропный раствор и кристаллосольват состава X_{kc} . В этом случае для растворов с концентрацией полимера выше X_0 в интервале температур $T_2 - T_0$, как было показано ранее [4], можно визуально наблюдать в запаянных ампулах медленное установле-

ние этого равновесия: возникновение и рост сферолитов кристаллосольваты в анизотропном растворе и через несколько суток можно констатировать образование сферолитов, имеющих диаметр 3–4 м.м.

В растворах более высокой концентрации (14–18%), близкой к $X_{\text{кс}}$, в тех же условиях развитие сферолитов происходит быстро, и через небольшой промежуток времени весь раствор представляет собой твердую анизотропную пасту. Данные оптической микроскопии показывают, что при охлаждении в тонких ориентированных слоях таких растворов с большой скоростью растут сферолиты (рис. 3). Интересно отметить, что максимальная скорость роста наблюдается в направлении, перпендикулярном направлению ориентирования исходного раствора. В результате этого сферолиты приобретают форму эллипса, большая ось которого расположена перпендикулярно направлению ориентации раствора. Как уже упоминалось, процесс сферолитизации можно остановить на любой стадии, погружая стекла, на которых находится слой раствора, в осадитель. При этом сферолиты сохраняют свою форму и после промывания водой получается тонкая пленка полимера, состоящая из сферолитных образований.

Таким образом, регулируя условия ориентации и охлаждения нагретого раствора, можно направленно изменять структуру пленки, получаемой после осаждения. Это подтверждают результаты электронно-микроскопических опытов. В частности, если раствор, находящийся в условиях между кривыми 1 и 2' (область А) ориентировать между стеклами и тотчас же погрузить в воду, то в пленке фиксируется система ориентированных фибриллярных образований типа приведенных на рис. 2, б. Электронограмма, имеющая серповидные меридиональные и экваториальные рефлексы, свидетельствует о том, что полимер выделяется в кристаллическом состоянии. Соотношение направления ориентации и расположения меридиональных рефлексов свидетельствует о том, что макромолекулы ориентированы вдоль направления сдвига, т. е. расположены большими осями вдоль фибриллярных образований.

Если тот же раствор некоторое время выдержать при температуре несколько ниже кривой 1 и затем погрузить в воду, то можно зафиксировать первичные акты кристаллизации (рис. 4, а). Перпендикулярно фибриллярным зародышам, образующим центральный хребет, в обе стороны растут тонкие фибриллы таким образом, что получающаяся морфологическая картина напоминает структуры типа шиш-кебаб [5]. Электронограммы и в этом случае свидетельствуют о том, что макромолекулы расположены большими осями вдоль направления сдвига и, следовательно, перпендикулярно растущим боковым фибриллам. Образование подобного типа структур можно объяснить, по-видимому, тем, что в одном направлении, совпадающем с направлением действия внешнего поля, располагается большое число зародышей, и из-за дефицита пространства разрастаться они могут лишь перпендикулярно, в виде боковых ответвлений. Если ориентированный раствор выдерживать в тех же условиях более длительное время, то структуры типа шиш-кебаб разрастаются, заполняя весь объем раствора (рис. 4, б).

После продолжительного выдерживания исходного раствора в условиях, когда возможно существование жидкой анизотропной и кристаллосольватной фазы (область А+КС), и препарирования, включающего быстрое погружение стекол со слоем раствора в воду, в образующейся пленке фиксируются расположенные вдоль направления сдвига ромбовидные кристаллиты (рис. 5). Электронограммы свидетельствуют о хорошей ориентации макромолекул вдоль направления сдвига и большой диагонали ромба; ромбовидные кристаллиты являются многослойными образованиями.

Таким образом, весь приведенный материал показывает, что наблюдаемые структурно-морфологические картины для ПФТА хорошо описываются с помощью фазовой диаграммы, ранее предложенной для ПВА.

При этом большую роль в формировании структуры в рассмотренной системе может играть кристаллизация в форме кристаллосольватов аналогично работе [6].

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
24 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. M. Иовлева*, Докторская диссертация, МГУ, 1974; *С. П. Папков, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Н. А. Иванова, И. Н. Андреева, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина*, Высокомолек. соед., *A20*, 658, 1978.
2. *С. П. Папков*, Высокомолек. соед., *B21*, 787, 1979.
3. *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*, 530, 1976.
4. *M. M. Иовлева, С. И. Бандурян, Н. А. Иванова, В. А. Платонов, Л. П. Милькова, З. С. Ханин, А. В. Волохина, С. П. Папков*, Высокомолек. соед., *B21*, 351, 1979.
5. *M. M. Иовлева, С. И. Бандурян, А. В. Волохина, С. П. Папков*, Высокомолек. соед., *B20*, 723, 1978.
6. *T. Takahashi, S. Suzuki, I. Tsujimoto, Kobunshi Ronbuhshu*, *34*, 29, 1977; *T. Takahashi, H. Iwamoto, K. Inoue, I. Tsujimoto*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., *17*, 115, 1979.

A STRUCTURE FORMATION DURING PHASE TRANSITIONS IN POLY-*p*-PHENYLENTEREPHTHALAMIDE SOLUTIONS

Banduryan S. I., Iovleva M. M., Ivanova N. A., Khanin Z. S., Volokhina A. V., Papkov S. P.

Summary

The structure formation during phase transitions in concentrated solutions of poly-*p*-phenyleneterephthalamide in sulfuric acid has been studied using polarizing and electron microscopy. The data obtained are explained with various types of phase equilibrium. It was shown that under certain conditions the crystallization in form of crystal-solvates of the composition: poly-*p*-phenyleneterephthalamide-*n*H₂SO₄ exerts great influence on the structure formation. All the structurally-morphological pictures observed are well described with the aid of the phase diagram proposed earlier for poly-*n*-benzamide.
