

УДК 541.64:539.2

**ИЗУЧЕНИЕ СПОНТАННОГО ЗАСТУДНЕВАНИЯ РАСТВОРА
ПОЛИСУЛЬФОНАМИДА В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ**

***Кочервинский В. В., Загайнов Б. М., Соколов В. Г.,
Зеленев Ю. В.***

Показано, что при растворении аморфного полисульфонамида в ДМАА происходит образование анизотропных элементов структуры. Они являются зародышами кристаллизации, за счет которых раствор самопроизвольно застудневает. Можно выделить два этапа этого процесса. На первом идет формирование структуры сферолита из агрегатов анизотропных цилиндров. Этот период сопровождается контрактацией раствора и наиболее значительным снижением подвижности ДМАА. На втором этапе структурообразование характеризуется в основном совершенствованием внутренней структуры сферолита без изменения его линейных размеров. Обсуждаются также вопросы температурного поведения полученного студня.

Цель работы — изучение процессов, сопровождающих застудневание раствора одного из термостойких волокнообразующих полимеров полисульфонамида (полиамида на основе 4,4'-диаминодифенилсульфона и терефталевой кислоты) в ДМАА.

К настоящему времени достаточно хорошо изучены общие закономерности процесса застудневания в нестабильных растворах [1, 2]. Однако практически отсутствуют систематические работы по исследованию молекулярного движения в таких растворах. Изучение таких вопросов является важной задачей, так как закономерности структурообразования лимитируются характером молекулярного движения растворителя и полимера.

В данной работе прослежена связь особенностей изменения молекулярной подвижности в растворе с процессами структурообразования (главным образом на надмолекулярном уровне), имеющими место при застудневании системы.

Исследовали 15%-ный раствор, который готовили в мешалке с гидрозатвором [3] при непрерывном помешивании в течение 4 час. Использовали нефракционированный полисульфонамид (ПСА) с $\bar{M}_w=70\,000$ и ДМАА марки х.ч. с содержанием воды, согласно данным кулонометрического анализа [4], 0,22%.

Применили методы ядерного магнитного резонанса, диэлектрический, рефрактометрический, малоуглового рассеяния поляризованного света и рентгеновской дифракции на больших углах.

Измерения временем спин-спиновой релаксации T_2 проводили с помощью описанной ранее установки [5] на резонансной частоте 40 МГц (с помощью последовательности Карра — Парселла). Низкочастотные диэлектрические характеристики растворов снимали с помощью установки на основе моста Е8-2 в ячейке с электродами из черненой платины. Показатель преломления измеряли с помощью рефрактометра ИРФ-23. Регистрацию малоуглового рассеяния света осуществляли фотометодом. Источником света служил лазер ЛГ-75 с $\lambda=6328$ Å. Рентгеновскую дифракцию под большими углами изучали с помощью установок УРС-60 и ДРОН-0,5. Использовали фильтрованное поглощение линии $\text{Cu}K_{\alpha}$ с $\lambda=1,54$ Å.

Исходный полимер для приготовления растворов имел вид пленки, полученной из реакционного сиропа, осаждаемого в воде, с последующей сушкой под вакуумом.

Из рентгеновских данных рис. 1, а видно, что пленка аморфна, т. е. режим получения полимера не обеспечивает условий для его кристаллизации. В то же время целый ряд данных указывает на возникновение в нем анизотропных элементов структуры, что можно было фиксировать визуально при наблюдении за исходным раствором в скрещенных поляроидах. Результаты диэлектрических измерений также не противоречат этому. На рис. 2 представлены частотные зависимости $\lg \tan \delta$ для растворителя и исходного раствора. Данные по растворителю показывают, что используемая методика исключает возникновение приэлектродных процессов, которые мы отмечали ранее [6]. Действительно, практически линейное повышение $\lg \tan \delta$ с уменьшением частоты поля в ДМАА указывает на отсутствие в нем низкочастотной дисперсии. В то же время она отчетливо просматривается в исходном растворе (кривая 2). Наличие интенсивного релаксационного процесса с большими временами релаксации в такой системе заставляет связывать его скорее с перераспределением в поле объемных зарядов. Такие процессы наблюдаются в гетерогенных диэлектриках [7], где есть области, различающиеся по диэлектрической проницаемости и проводимости. Ими в нашем случае могут служить анизотропные элементы структуры (или их составные части) и области собственно раствора полимера. Данные малоуглового рассеяния света (рис. 3, а, б) подтверждают это предположение, так как видно, что исходные растворы характеризуются конечной величиной деполяризации.

Анализ угловой зависимости интенсивности рассеяния H_v -картины микрофотометрированием показывает, что суммарное рассеяние получается наложением изотропного и анизотропного рассеяния (наблюдается некоторое увеличение интенсивности рассеяния при азимутальном угле $\mu=45^\circ$). Из этого с учетом данных [8, 9] следует заключить, что в нашем случае структурообразование при спонтанном застудневании изучаемых растворов имеет гетерогенный характер нуклеации с надмолекулярной структурой в виде агрегатов анизотропных стержней. На рис. 4 представлена зависимость ряда физических характеристик раствора от времени его стояния. Как видно, величина среднего по объему показателя преломления при этом возрастает. В случае отсутствия химических изменений в растворе это следует, по-видимому, связать с увеличением плотности материала при переходе текущего раствора в студень. Характер полученной кривой подтверждает такой вывод, так как момент потери текучести, согласно нашим визуальным наблюдениям и данным работы [3], приходится на область наиболее быстрого повышения показателя преломления n .

При обсуждении данных малоуглового рассеяния света необходимо сделать некоторые разъяснения. Состояние теории малоуглового рассеяния поляризованного света в настоящее время не позволяет строго оценивать линейные размеры элементов надмолекулярных структур по дифрактограммам, аналогичным представленным на рис. 3, а, б. В связи с этим мы попытались проследить относительные изменения линейного размера следующим образом. Мы провели графическое разделение изотропной и ани-

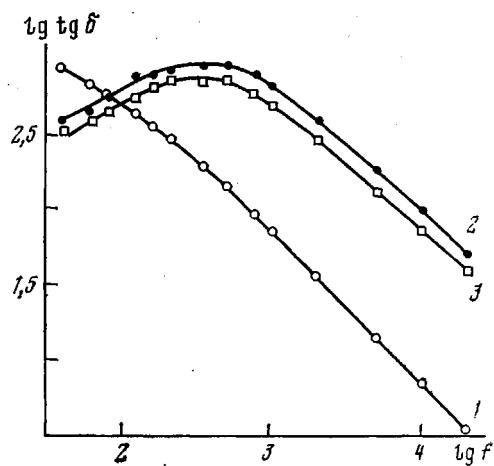


Рис. 2. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь: 1 — ДМАА, 2 — исходный раствор, 3 — студень (8 суток)

зотропной частей рассеяния на H_0 путем вычета кривых радиального распределения интенсивности при $\mu=45$ и 0° . Оказалось, что зависимость интенсивности рассеяния от радиального угла при $\mu=45^\circ$ имеет экстремум. Далее мы воспользовались общим дифракционным соотношением, связывающим линейный размер R с θ_{\max}

$$R = \frac{k}{(4\pi/\lambda) \sin(\theta_{\max}/2)},$$

где $\lambda=\lambda_0/n$ — длина волны в среде, θ_{\max} — угол максимума радиального распределения интенсивности при $\mu=45^\circ$. Условно мы приняли $k=4,1$, как для сферолитов. Изменение подсчитанного таким образом параметра показано на рис. 4 (кривая 3, пунктирная часть). Видно, что на участке

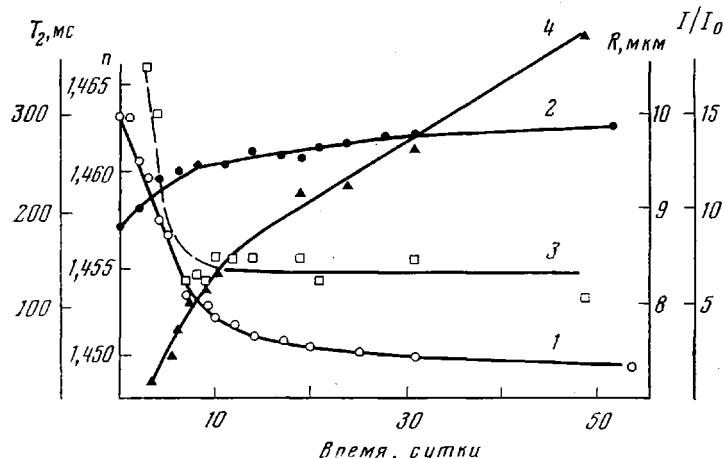


Рис. 4. Временная зависимость времени спин-спиновой релаксации (1), показателя преломления (2), среднего размера сферолита (3) и относительного изменения интенсивности в максимуме картины (4) в растворах ПСА в ДМАА; 23°

до 8—10 суток происходит значительное уменьшение среднего размера структуры. В то же время интенсивность рассеяния в максимуме (кривая 4) растет. В совокупности с рефрактометрическими данными все отмеченное можно связать с двумя видами процессов, протекающих в растворе на первом участке. Если зародыши кристаллизации (анизотропные стержни) имели сильно дефектную (рыхлую) упаковку, то со временем за счет перераспределения участков макромолекул они могут становиться более компактными, что приведет к уменьшению их среднего линейного размера. С другой стороны, термодинамика такого раствора требует появления большего числа межмолекулярных контактов, которые являются далее зародышами кристаллических узлов трехмерной сетки студня [1, 2, 10]. Такие процессы должны приводить к увеличению концентрации анизотропных элементов структуры (увеличение интенсивности рассеяния) и к общему увеличению плотности (повышение показателя преломления). На рис. 3, в показана картина рассеяния света в скрещенных поляризаторах студня через 11 дней после приготовления, на которой отчетливо видна характерная для сферолитов четырехлепестковая фигура, т. е. к этому времени в студне начинают формироваться сферолиты. Рассмотренные данные по ядерной магнитной релаксации (рис. 4, кривая 1) показывают, что молекулы ДМАА оказываются очень чувствительными к этому процессу. При указанных концентрациях полимера наблюдаемый сигнал спин-спиновой релаксации можно отнести за счет протонов растворителя. Поэтому существенное уменьшение значения T_2 на рассматриваемом

участке свидетельствует о значительном снижении подвижности молекул ДМАА. Если на этом участке идет формирование структуры сферолита из более простых элементов структуры, то молекулы ДМАА, видимо, оказываются вовлечеными в этот процесс. По данным другого независимого метода [6], увеличение времени релаксации приэлектродной поляризации при застудневании надо тоже относить к снижению подвижности молекул ДМАА. Таким образом, наблюдаемые факты следует относить к активному участию молекул ДМАА в структурообразовании. Оно может осуществляться через образование в растворах с аprotонными растворителями кристаллосольватов [11—13]. Этот процесс предполагает встраивание молекул ДМАА в решетку из полимерных цепей за счет водородной связи между молекулой ДМАА и карбонильными группами в ПСА. При этом исключаются некоторые степени свободы молекулы ДМАА (в первую очередь, очевидно, поступательные), и T_2 должно уменьшаться.

Вторая стадия процесса застудневания начинается через ~ 10 суток.

Здесь, как видно из рис. 4, все измеряемые величины меняются значительно слабее, в особенности это касается n и T_2 . На указанном участке надмолекулярная структура студня реализуется строго в виде сферолита, поэтому его размер считался корректно по формуле (1). Как можно видеть, на этой стадии структурообразование характеризуется примерно постоянным размером сферолита. Перелом на временной зависимости относительного изменения интенсивности в центре лепестка H_α подтверждает, что вторая стадия застудневания, действительно, сопровождается и качественно новым этапом в структурообразовании. Если размер сферолита на этом участке остается неизменным, а интенсивность в центре лепестка продолжает расти, то, по-видимому, концентрация сферолитов повышается за счет уплотнения межсферолитных участков. Однако в таком случае должны сказываться эффекты межсферолитной интерференции. Как показано в работе [14], они приводят к увеличению интенсивности рассеяния как в области малых, так и больших углов. Из рис. 5 видно, что на этом участке мы, наоборот, наблюдаем уменьшение интенсивности рассеяния в области малых углов, поэтому названная причина не является обоснованной. Более реальным представляется предположение о том, что после десяти суток структурообразование идет по пути совершенствования сферолитной структуры за счет образования новых складок ламелей, или (и) упорядочения уже имеющихся складок. Действительно, интенсивность рассеяния в максимуме лепестка $I_{H_\alpha} \sim (\alpha_t - \alpha_r)$, где α_t и α_r — тангенциальная и радиальная поляризуемости сферолита. В обоих случаях разность поляризуемостей должна увеличиваться, а интенсивность рассеяния I_{H_α} — расти, что мы и отмечаем на опыте. Совершенствование складок ламелей сферолита будет его приближать к идеальному в связи с более высокой корреляцией тангенциальной поляризуемости вдоль радиуса сферолита. Это должно приводить к уменьшению интенсивности рассеяния при малых углах [15], что мы также отмечаем на опыте (рис. 5). На этой стадии процесса гель в толстом слое становится непрозрачным. Возникновение аналогичного эффекта в гелях изотактического ПС позволило авторам работы [16] обнаружить появление дополнительной эндотермии плавления, связанной со складчатой фор-

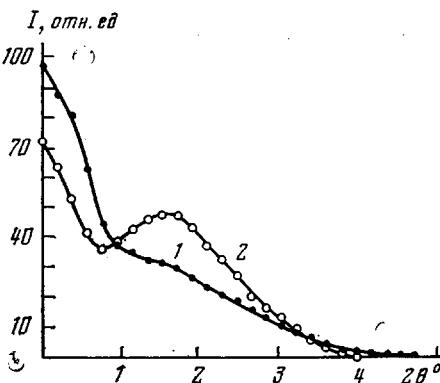


Рис. 5. Зависимость интенсивности рассеяния H_α -картины от радиального угла θ : 1 — 10; 2 — 30 суток ($\mu = 45^\circ$)

мой кристалла. Упорядочение надмолекулярной структуры можно обнаружить и по виду V_v -картины студня (рис. 3, δ). В отличие от исходного раствора (рис. 3, b), а также студня после 10 дней выдержки, индикатора рассеяния на рис. 3, δ не имеет азимутальной симметрии. В то же время при $\mu=0^\circ$ нельзя видеть минимума интенсивности, являющегося характерным для совершенных сферолитов [17]. Это явление можно объяснить учитывая оптическую анизотропию среды, в которую сферолит погружен [18]. Анализ рентгенограммы конечного студня (рис. 1, b) обнаруживает картину, аналогичную той, что наблюдали для других гелей [16, 19]. Некоторую размытость дифракционной картины можно отнести к наличию фона изотропного рассеяния от молекул растворителя. Однако измерение кривой радиального распределения интенсивности (рис. 1, b) со временем показывает, что размытость может быть частично обусловлена малыми размерами кристаллитов или их большой дефектностью. Интересно также сравнить полученные данные по зависимости линейного размера сферолита от времени с данными других работ, где обсуждаются подобные проблемы. Это касается образования сферолитов как из расплава [20, 21], так и из раствора [22]. Так же как и в нашем случае, в указанных работах заготовками сферолитов служили структуры в виде агрегатов анизотропных стержней. По чисто визуальной оценке приводимых H_v -картин рассеяния на ранних стадиях кристаллизации величины углов, где локализована крестообразная фигура рассеяния, со временем увеличивались, что соответствует, согласно условиям максимума при фраунгоферовой дифракции, уменьшению среднего размера элементов надмолекулярных структур. Следовательно, на этой стадии структурообразования имеется соответствие с нашими данными, хотя и только качественное.

С другой стороны, при формировании собственно сферолитной структуры в работах [20–22] наблюдали стадию увеличения размера сферолита с последующей его стабилизацией. Мы такой стадии не обнаружили. Причина может быть простая: согласно работе [20], эта стадия занимает не больше часа, а в случае формирования студня поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола из раствора [22] и того меньше (~ 2 мин). Мы, видимо, работали уже в области стабилизированного размера сферолита.

Обратимся снова к диэлектрическим характеристикам студня. Из рис. 2 (кривые 2 и 3) видно, что через 8 суток после приготовления интенсивность поглощения наблюдаемого процесса релаксации снижается. При более длительных временах кривая 3 практически не меняется. Таким образом, прослеживается корреляция, с данными по T_2 , где его основное изменение приходится именно на этот период.

Можно думать, что диэлектрические данные косвенно также подтверждают возможность образования кристаллосольватов. Действительно, как мы говорили, наблюдаемый процесс диэлектрической релаксации по его параметрам надо связывать с релаксацией диффузной части двойного электрического слоя в гетерогенной системе, какой является наш раствор (студень) [7]. В этом случае полное поглощение (площади под кривыми 2, 3 рис. 2) будет определяться рядом параметров, в том числе и числом ионов в диффузной части двойного электрического слоя. Вклад слабо связанных амидных протонов молекул ДМАА в общую проводимость может быть существенным по причине их высокой подвижности [23]. Поэтому если часть молекул ДМАА жестко связывается с решеткой, образуя кристаллосольваты, то число носителей (в том числе и в диффузной части двойного электрического слоя) будет снижаться, что должно приводить к уменьшению полного поглощения в наблюдаемом процессе, что мы и видим (рис. 2). Уменьшение числа носителей должно приводить и к уменьшению полного поглощения электродной поляризации, которая связывается с формированием двойного электрического слоя на границе электрод — электролит. Более ранние данные [6] подтверждают такое соображение. Более того, связывание части молекул ДМАА в кристаллосольваты за-

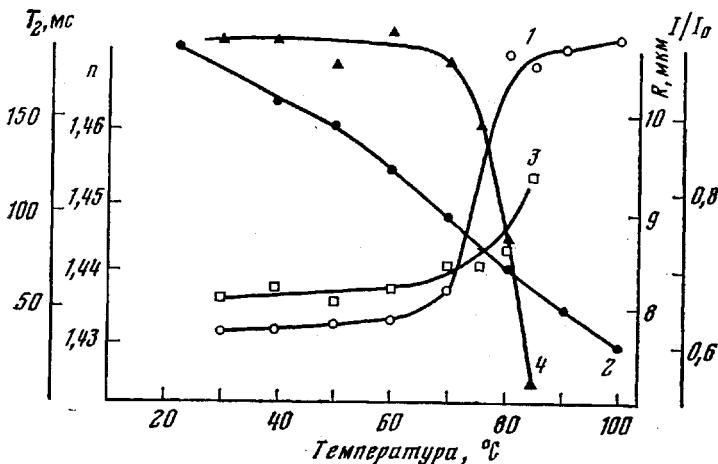


Рис. 6. Температурная зависимость физических параметров студня (30 суток): 1 — T_2 , 2 — n , 3 — R , 4 — I/I_0

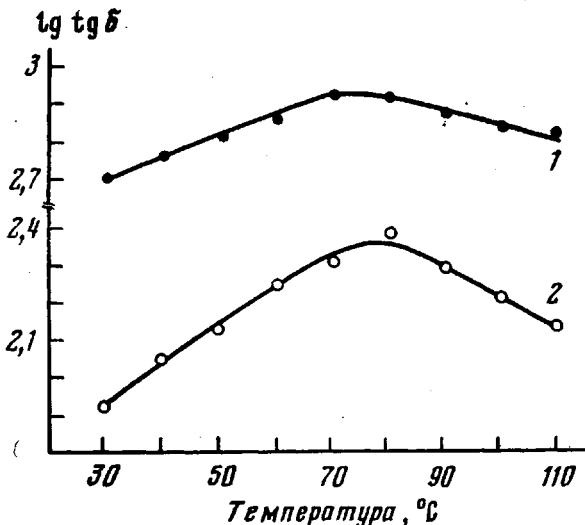


Рис. 7. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в студне: 1 — 10^3 , 2 — 10^4 г/

счет потери ими ряда степеней свободы должно уменьшать подвижность носителей, т. е. электродная поляризация должна характеризоваться большими временами релаксации. Действительно, экспериментально такой эффект отмечался [6].

Снимались также температурные зависимости характеристик уже сформированного студня (рис. 6). Как видно, температурная зависимость показателя преломления имеет две характерные точки излома* в интервале 60—80°. Эти температуры являются характерными и для зависимости времени спин-спиновой релаксации, так как при 60° начинается увеличение T_2 , а после 80° оно меняется значительно слабее. Можно думать, что в этом интервале имеет место плавление кристаллосольватов **, при котором подвижность молекул ДМАА должна увеличиваться. В случае широкого распределения энергии водородных связей в кристаллосольватах их

* Это отмечается и для других студней [24].

** В работе [11] приводятся более высокие значения этой температуры, но $T_{\text{пл}}$ кристаллосольватов в указанных студнях определяется условиями их получения.

плавление может происходить в достаточно большом температурном интервале (по нашим данным $\sim 20^\circ$).

Характер изменения диэлектрических потерь (рис. 7) при нагревании студня, с одной стороны, свидетельствует о том, что разрывы водородных связей в кристаллосольватах должны происходить по механизму фазового перехода, так как для него экстремальное поведение $\tan \delta$ предсказывается. Высокий уровень потерь и значительное их увеличение с уменьшением частоты поля указывает на большой вклад в измеряемую величину свободных носителей. Если при самых низких частотах можно пренебречь вкладом релаксационного члена в $\tan \delta$ [25], то при повышении температуры, если исходить из плавления кристаллосольватов, следует ожидать повышения $\tan \delta$ из-за увеличения числа носителей (протонов) при разрыве водородных связей. Оказалось, что действительно при частотах $< 10^3$ Гц рост температуры приводит к увеличению $\tan \delta$ во всем исследованном температурном интервале.

Важно отметить тот факт, что вторичная (надмолекулярная) структура студня оказывается небезразличной и прямо связанной с разрывом водородных связей в кристаллосольватах при их плавлении. Действительно, из рис. 6 видно, что именно в области выше 60° начинается уменьшение интенсивности в центре лепестка H_v -картины, что свидетельствует об уменьшении концентрации сферолитов. Это соответствует распаду вторичной структуры. Он, очевидно, начинается с плавления самых маленьких сферолитов, за счет чего средний радиус (с учетом, что есть распределение по размерам) должен увеличиваться (рис. 6, кривая 3). Таким образом, образование водородных связей между азотом амидной группировки DMAA и карбонильной группой цепи ПСА является важным звеном в формировании надмолекулярной структуры студня в данных системах.

В заключение считаем своим долгом выразить признательность С. П. Папкову и В. Г. Куличихину за предложенную тему исследования и обсуждение полученных данных.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
18 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.
2. М. М. Иовлева, Докторская диссертация, Москва, Научно-производственное объединение «Химволокно», 1974.
3. А. Я. Малкин, Л. П. Браверман, Е. П. Плотников, В. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., A18, 2596, 1976.
4. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, М. Г. Хусаинов, В. В. Богословский, Т. Н. Петрова, Ж. анализ. химии, 32, 938, 1977.
5. Б. М. Загайнов, В. В. Кочервинский, Тезисы докладов на республиканской конференции, Нальчик, 1976.
6. В. В. Кочервинский, Б. М. Загайнов, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., A20, 2232, 1978.
7. С. Н. Духин, В. И. Шилов, Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полизелектролитах, «Наукова думка», 1972.
8. O. Kratky, G. Porod, J. Polymer Sci., 16, 163, 1955.
9. T. Hashimoto, K. Yamaguchi, H. Kawai, Polymer J., 9, 405, 1977.
10. E. V. Beebe, R. L. Coalson, R. H. Marchessault, J. Polymer Sci., C 13, 103, 1966.
11. С. П. Папков, А. К. Дуброва, Высокомолек. соед., A20, 1962, 1978.
12. Б. М. Гинзбург, Н. В. Михайлова, В. И. Никотин, А. С. Сидорович, Ш. Туйгизев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A9, 2385, 1967.
13. Г. Е. Прозорова, А. К. Дуброва, А. Т. Каляник, Л. П. Милькова, А. М. Щетинин, М. М. Иовлева, С. П. Папков, Химич. волокна, 1976, № 5, 38.
14. D. Y. Yoon, R. S. Stein, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 735, 1974.
15. M. Motegi, T. Oda, H. Maritami, H. Kawai, J. Polymer, 1, 209, 1970.
16. M. Girolamo, A. Keller, K. Miyasaka, N. Overbergh, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 14, 39, 1976.
17. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., 31, 1873, 1960.
18. R. S. Samuels, J. Polymer Sci., 9, A-2, 2165, 1971.
19. K. Ovagasara, T. Nakajima, K. Yamanra, S. Natsuzawa, Colloid and Polymer Sci., 254, 982, 1976.

К статье Кочервинского В. В. и др.

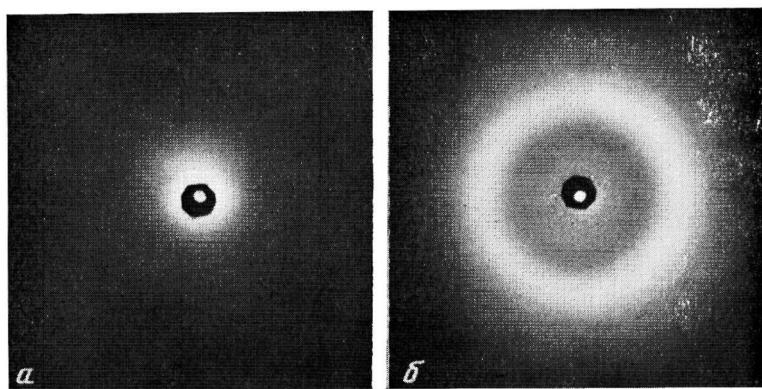


Рис. 1. Фоторентгенограммы ПСА: а) исходная пленка, б) студень

К статье Кочервинского В. В. и др.

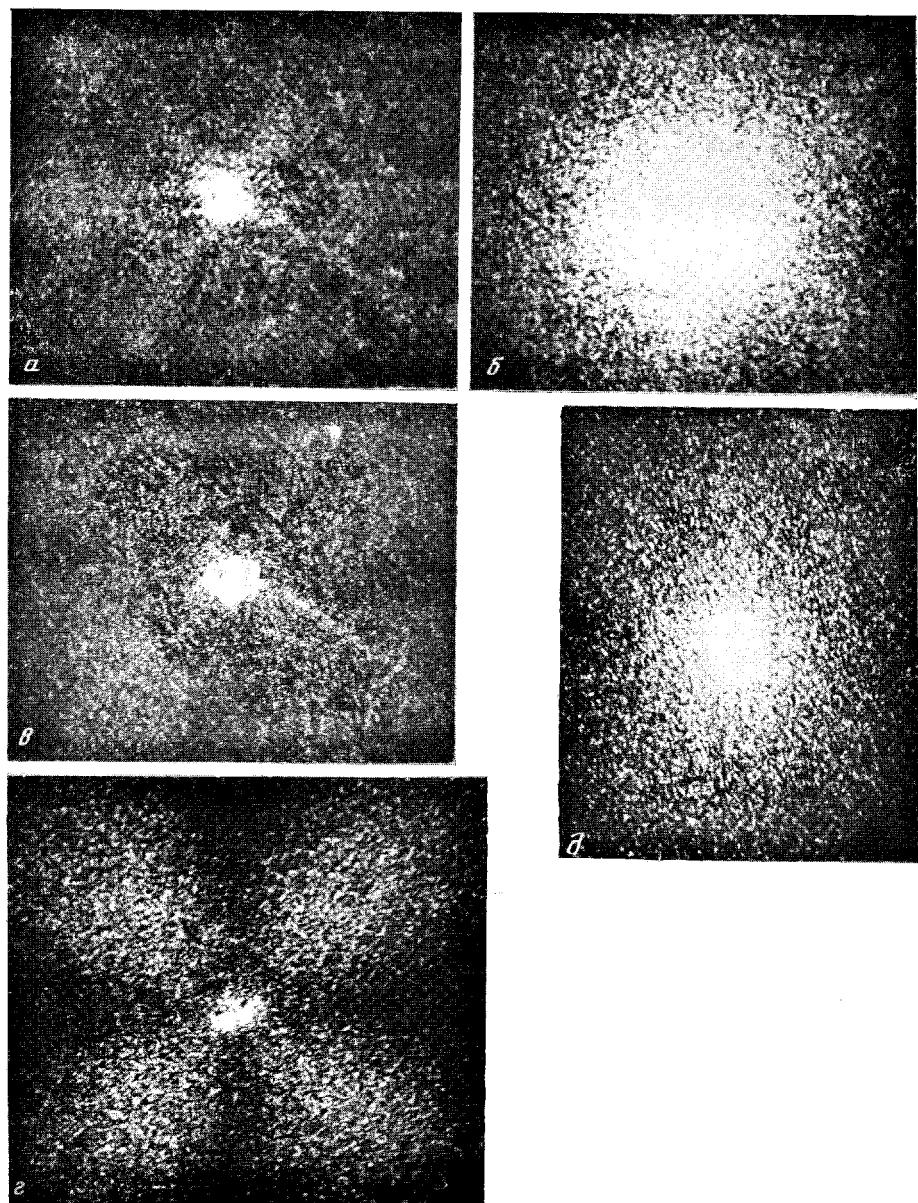


Рис. 3. Дифрактограммы в поляризованном свете исходных растворов и студней:
а, б — исходный, H_v и V_v соответственно; в — через 11 суток после приготовления раствора H_v ; г, д — через 30 суток после приготовления раствора H_v и V_v соответственно

20. A. Misra, R. S. Stein, J. Polymer Sci., B10, 473, 1972.
 21. R. S. Stein, A. Misra, J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 11, 109, 1973.
 22. О. А. Ханчик, С. Т. Ефимова, Н. П. Окромгединдзе, А. Т. Серков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б19, 912, 1977.
 23. Т. Эрдеш-Груз, Явления переноса в водных растворах, «Химия», 1976.
 24. Е. Й. Губенкова, Л. А. Роот, А. П. Петровский, В сб. Исследование природы и свойств растворов и гелей полимеров, Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1968.
 25. Н. П. Богородицкий, Ю. М., Волокобинский, А. А. Воробьев, Б. М. Тареев, Теория диэлектриков, «Энергия», 1965.
-

THE STUDY OF SPONTANEOUS GELATION OF POLYSULFONAMIDE SOLUTION IN DIMETHYLACETAMID

*Kochervinskii V.V., Zagainov B.M., Sokolov V.G.,
Zelenov Yu.V.*

Summary

It has been shown that during solution of amorphous polysulfonamide in DMMA a formation of anisotropic structure elements takes place. They are the nuclei of crystallization and because of them the solution gelates spontaneously. Two stages of the process can be distinguished. During the first one the formation of spherulite structure happens from aggregates of anisotropic cylinders. This period is accompanied by contraction of the solution and by the most considerable decrease of DMMA mobility. During second stage the structure formation is characterized, in the main, by the perfectioning of internal structure of the spherulite without variation of its linear sizes. Problems of temperature behavior of the gels obtained are also discussed.
