ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXII 1980 № 6

УДК 541.64:535:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА

Диброва А. К., Кустарев Е. В., Ханчич О. А., Серков А. Т., Папков С. П.

На основании измерения интенсивности проходящего поляризованного света построен участок фазовой диаграммы поли-*n*-бензамид — H_2SO_4.

Способность растворов жесткоцепного поли-*n*-бензамида (ПБА) переходить в жидкокристаллическое состояние [1] представляет значительный интерес как специфическое явление, не характерное для обычных гибкоцепных полимеров. Согласно теоретическим расчетам Флори [2], для таких систем в достаточно широкой области температур должна наблюдаться малая зависимость концентрационных границ перехода из изотропного состояния в область сосуществования изотропной и анизотропной (жидкокристаллической) фаз и далее в область полностью анизотропной фазы.

Это предположение в основном оправдывается для растворов ПБА в ДМАА с добавкой хлорида лития [3]. Однако для сернокислотных растворов ПБА наблюдается значительная зависимость этих концентраций перехода от температуры, как это было показано в работе [4].

С целью уточнения указанного обстоятельства в настоящей работе проведено более подробное исследование сернокислотных растворов ПБА по изменению интенсивности проходящего поляризованного света. Переход в жидкокристаллическое состояние вызывает деполяризацию света, причем интенсивность проходящего через объект света зависит как от содержания анизотропной фазы, так и от степени дисперсности сосуществующих фаз.

Здесь важно отметить, что в области сосуществования изотропной и анизотропной фаз при определенном соотношении их объемов происходит обращение фаз (переход от изотропной матричной фазы к анизотропной). Такое обращение фаз отражается на изменении эффективной вязкости системы [4]. Однако особенности реологического поведения такой сложной системы не позволяют с достаточной точностью определить область обращения фаз и (что особенно важно) четко констатировать границу такого перехода в анизотропное состояние. В этом отношении измерение интенсивности проходящего поляризованного света представлялось более предпочтительным.

Известно, что при повышенных концентрациях полимера в сернокислотных растворах возникают кристаллосольваты [5]. Для того чтобы избежать влияние кристаллосольватных образований на оптические свойства систем и проследить в чистом виде фазовые превращения, связанные только с образованием жидкокристаллической фазы, в описанных ниже экспериментах воспользовались тем обстоятельством, что возникновение кристаллосольватов связано с большим индукционным периодом (от нескольких часов до 2—3 суток). Исследование проводили с растворами,

нагретыми предварительно до температур, превышающих точку плавления кристаллосольватов, с последующим (после заполнения кюветы) охлаждением до комнатной температуры.

В качестве объекта исследования использовали растворы ПБА в 96%-ной серной кислоте. Характеристическая вязкость образца составляла 1,5 *дл/г*, что соответствует $M=10\,450$, рассчитанной по уравнению $[\eta]=5{,}62\cdot10^{-5}\,M^{1{,}6}$ [6].

Поляризационно-оптические наблюдения проводили на микроскопе МИН-8. Регистрацию интенсивности проходящего через образец света осуществляли с помощью фотометрической насадки ФМЭП-1. Принцип ее работы заключается в том, что изотропный раствор не пропускает поляризованный свет, а при образовании анизотропной фазы часть света начинает проходить через образец, что регистри-

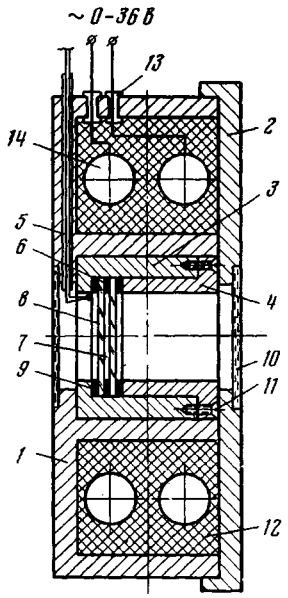

Рис. 1. Конструкция нагревательной камеры с герметичной кюветой для температурных исследований серно-кислотных растворов ПБА и поли-*n*-фенилентерефталамида:

1 — корпус термостата, *2* — крышка термостата, *3* — цилиндр кюветы, *4* — крышка кюветы, *5* — термопара, *6* — тефлоновая прокладка, *7* — образец, *8* — предметное стекло, *9* — термостойкая резиновая прокладка, *10* — кварцевое стекло, *11* — крепежный винт, *12* — асбестовая прокладка, *13* — выводы нагревательного элемента и *14* — нагревательный элемент

руется системой фотоэлементов. Для контроля отсутствия кристаллосольватных образований, имеющих трехмерную кристаллическую решетку, параллельно проводили исследование светорассеяния под малыми углами с использованием гелий-неонового лазера ЛГ-56 ($\lambda=6328$ Å). Картины рассеяния света снимали на фотопленку КН-3 с использованием фотонасадки МФН-12. При наличии сферолитов картина малоуглового рассеяния поляризованного света должна иметь известную четырехлепестковую форму.

Предварительно было установлено, что на интенсивность проходящего поляризованного света оказывают влияние толщина слоя и скорость нагревания. Для оптимальной регистрации проходящего света экспериментально была подобрана толщина слоя раствора 0,07 *мм* и скорость нагревания 1,5 *град/мин*. Заполнение герметичных кювет проводили в сухой камере, чтобы избежать поглощения влаги воздуха серной кислотой. Каплю концентрированного раствора помещали между двумя стеклянными пластинками, которые предварительно очищали толуолом и хромовой смесью. Кюветы заполняли нагретыми растворами. Толщину слоя раствора задавали тефлоновой прокладкой. Кювету с раствором после охлаждения помещали в нагревательный столик, схема которого приведена на рис. 1. Температуру измеряли термопарой.

Для исследуемых образцов появление жидкокристаллической фазы однозначно констатируется по поляризационно-оптическим наблюдениям при концентрациях, приближающихся к 9 вес.%. Для исследования светопропускания использовали серию растворов с концентрациями 9, 11, 13 и 15 вес.%.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности проходящего света в условных единицах от концентрации и температуры растворов ПБА в серной кислоте. Для 9%-ного раствора интенсивность проходящего света уменьшается с повышением температуры и при 60° достигает фонового минимума (~1 *ма*), что свидетельствует о переходе в область изотропного

раствора. Для 11%-ного раствора, у которого исходное светопропускание (при 20°) относительно невелико, при повышении температуры наблюдается возрастание интенсивности проходящего света, которая достигает максимума в области 45—60°, затем уменьшается и доходит до фонового значения при 90°. Такой ход кривой интенсивности светопропускания можно объяснить тем, что до 45° мы имеем дело с матрицей анизотропной фазы, в которой распределены участки изотропной. В области температур 45—60° происходит обращение фаз, и дальнейший спад интенсивности связан с постепенным убыванием объема диспергированной анизотроп-

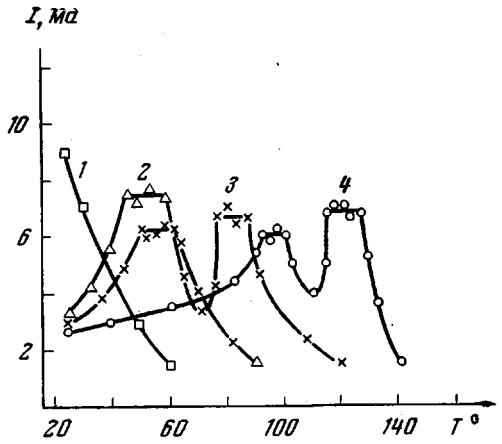

Рис. 2. Зависимость интенсивности проходящего поляризованного света от температуры для растворов ПБА при концентрации полимера 9 (*1*), 11 (*2*), 13 (*3*) и 15% (*4*)

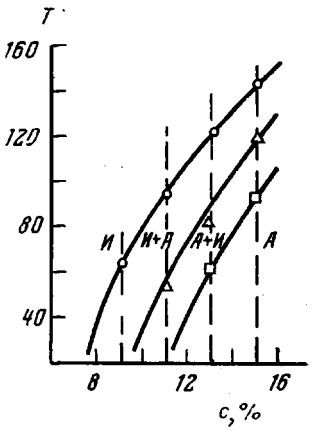

Рис. 3. Участок диаграммы состояния системы ПБА — H_2SO_4; А — анизотропная, И — изотропная фаза

ной фазы вплоть до перехода к полностью изотропному раствору (при 90°).

К сожалению, нам не удалось обнаружить в литературе описания закономерностей деполяризации и светорассеяния в таких сложных двухфазных системах, где одна фаза анизотропна, а другая изотропна и одновременно имеет место взаимное диспергирование фаз. Низкая степень деполяризации света в системах с преобладанием анизотропной фазы может быть объяснена относительно невысокой степенью диспергирования системы. По мере возрастания гетерогенности последней интенсивность проходящего света возрастает.

При концентрации раствора 13% наблюдается уже не один, а два максимума светопропускания (первый — в области 50—65°, а второй — при 80—90°). По-видимому, по мере повышения температуры происходит пересечение нескольких границ фазовых превращений. Первая связана с переходом от полностью анизотропного раствора к двухфазному, причем матрицей остается анизотропная фаза.

Далее следует описанное выше для 11%-ного раствора обращение фаз (максимум в области температур 80—90°) и постепенный переход к полностью изотропной фазе, который заканчивается при 120°.

Аналогичная картина наблюдается и для 15%-ного раствора (максимумы при 95—105° и при 115—125° с последующим переходом в полностью изотропное состояние при 140°). Если за границы переходов принять среднее значение температур в районе максимального светопропускания и конечные температуры перехода к изотропному раствору, то можно построить диаграмму состояния системы ПБА — H_2SO_4 в координатах концентрация — температура с границами фазовых превращений из изотропного раствора через двухфазовое состояние с изотропной матрицей и с

анизотропной матрицей к однофазной анизотропной фазе. Такая диаграмма состояния приведена на рис. 3. Как следует из рассмотрения этой диаграммы, двухфазная область сосуществования изотропного и анизотропного растворов представляет собой относительно узкий «коридор». Соотношение между концентрационными границами начала перехода в анизотропное состояние и полного завершения его (в объемных долях) составляет в среднем 1,3, что не очень значительно отличается от соотношения, выведенного Флори для предельного случая и равного 1,56.

Эксперимент подтверждает отличие данной системы от предсказанной Флори малой зависимости границ переходов от температуры. Как

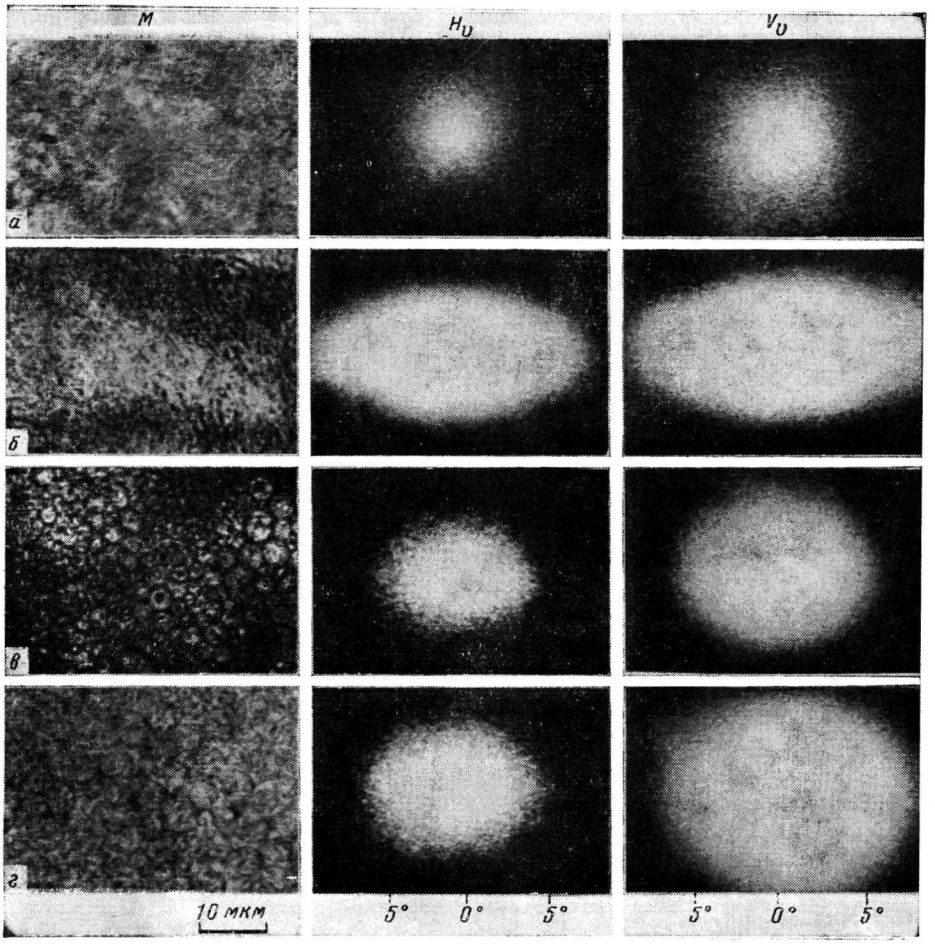

Рис. 4. Кинетика структурных изменений в 13%-ных растворах ПБА при нагревании $T°$: *а* — 24, *б* — 62, *в* — 73 и *г* — 88; *M* — микроскопия, H_v и V_v — рассеяние света при различных положениях анализатора

видно из рис. 3, концентрация в области перехода в анизотропное состояние существенно возрастает с температурой. Одна из возможных причин этого — наличие сильного взаимодействия между серной кислотой и амидными группами полимера, что вызывает изменение гибкости макромолекулярных цепей по мере ослабления такого взаимодействия с повышением температуры. Действительно, как показали исследования [5], в области температур ниже 100° полимер постепенно выпадает из сернокислотных растворов в виде кристаллосольвата. При 60—100° (в зависимости от концентрации полимера) происходит плавление кристаллосольвата, что, по-

видимому, сопровождается частичной диссоциацией комплекса ПБА — H_2SO_4.

Как уже указывалось выше, для исключения влияния кристаллосольватных образований на оптические свойства системы было использовано то обстоятельство, что после плавления возникновение кристаллической фазы связано с большим индукционным периодом. Действительно, как следует из рис. 4, на дифракционных картинах рассеяния 13%-ных растворов ни в одной из температурных областей не наблюдается характерной для кристаллических образований четырехлепестковой картины. Образование сферолитов, хорошо регистрируемых поляризационной микроскопией, происходит только через 1 сутки и более.

Переход от круговой к эллиптической картине дифракции свидетельствует лишь об изменении ориентации рассеивающих элементов. Появление эллиптической картины дифракции приблизительно отвечает по температуре переходу от полностью анизотропной фазы к смеси двух фаз (первый максимум по светорассеянию). Отметим, что поведение растворов поли-*n*-фенилентерефталамида в H_2SO_4 аналогично поведению растворов ПБА, что и следовало ожидать из-за их близкого сходства.

Авторы выражают благодарность В. Г. Куличихину и В. А. Платонову за полезное обсуждение результатов.

Научно-производственное объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию 11 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Мелькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян*, Высокомолек. соед., *Б13*, 707, 1971.
2. *P. J. Flory*, Proc. Roy. Soc., *A234*, 73, 1956.
3. *М. М. Иовлева, С. П. Папков, Л. П. Мелькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев*, Высокомолек. соед., *Б18*, 830, 1976.
4. *В. Г. Куличихин, А. В. Волохина, В. А. Платонов, Л. П. Мелькова, А. В. Волохина, С. П. Папков*, Высокомолек. соед., *А18*, 590, 1976.
5. *С. П. Папков, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Н. А. Иванова, И. Н. Андреева, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина*, Высокомолек. соед., *А20*, 658, 1978.
6. *В. Г. Витовская, С. В. Бутин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цветков*, Высокомолек. соед., *Б18*, 588, 1976.

STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF SULFURIC ACID SOLUTIONS OF POLY-*p*-BENZAMIDE

Dibrova A. K., Kustareva Ye. B., Khanchich O. A., Serkov A. T., Papkov S. P.

Summary

Based on the measurement of intensity of transmitted polarized light, the fragment of the phase diagram: poly-*p*-benzamide — H_2SO_4 has been built.