

О КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТЕ ПОЛИАМИДБЕНЗИМИАЗОЛА С N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНОМ

Иовлева М.М., Смирнова В.Н., Платонов В.А.,
Бандураян С.И., Иванова Н.А., Милькова Л.П.,
Авророва Л.В., Кудрявцев Г.И., Панков С.Н.

Обнаружение кристаллосольватов для основных представителей класса ароматических полиамидов [1–5], используемых для получения волокон, позволяет считать, что способность этих полимеров кристаллизоваться совместно с растворителем является скорее правилом, чем исключением. Изучение этой способности может, с одной стороны, расширить и углубить существующие представления о роли растворителя в полимерных системах, а с другой — дать важный и необходимый материал для практики, имеющей дело с растворами, которые в ходе их переработки в изделия могут претерпевать превращение в кристаллосольваты. В связи с отмеченным исследование кристаллосольватов, особенно с участием перспективных полимеров типа ароматических полиамидов, следует рассматривать как актуальную задачу полимерной науки и практики.

Настоящая статья посвящена результатам изучения кристаллосольвата полиамидбензимидазола (ПАБИ) с N-метилпирролидоном (МП). В ряде других аспектов ПАБИ изучен в работах [6–8].

ПАБИ, осажденный из реакционных сиропов и имеющий $[\eta] = 0,5 - 0,6 \text{ м}^3/\text{кг}$ (в 96%-ной H_2SO_4), растворяется при обычной температуре в МП с образованием разбавленных растворов, а при нагревании до $60 - 70^\circ$ — с образованием концентрированных систем (до 30–35%). Концентрированные растворы (свыше 15%) после охлаждения до обычных температур приобретают вид непрозрачных пастообразных студней. Под оптическим микроскопом при скрещенных николях такие системы в условиях обычных температур показывают отчетливое двулучепреломление. Нагревание до $40 - 70^\circ$ (в зависимости от концентрации) приводит к исчезновению двулучепреломления. Одновременно при повышении температуры для этих систем изменяется резко и значительно мутность, что хорошо регистрируется с помощью ФЭК-56 при $\lambda = 0,56 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ в тонком слое, помещенном в герметичную обогреваемую кювету.

Наблюдаемые оптические свойства концентрированных систем ПАБИ — МП позволили предположить, что они обусловлены процессом кристаллизации, в котором участвует не один полимер, а полимер совместно с растворителем.

Для проверки этого предположения был использован рентгенографический метод с применением герметичной кюветы, обеспечивающей сохранение растворителя в полимерном объекте при съемке. Рентгенографические данные получены для систем, содержащих 20; 25; 51,7 и 67,7% полимера, а также для полимера, осажденного водой из 51,7 и 67,7%-ных растворов. Рентгенограммы 20 и 25%-ных систем ПАБИ — МП, охлажденных до обычных температур, содержат на фоне диффузного кольца, характерного для жидкостей, несколько дискретных колец очень слабой интенсивности. Повышение концентрации указанных систем путем испарения растворителя в вакууме при 60° с периодическим перемешиванием до 51,7 и 67,7% по полимеру не изменяет углового положения колец, но обеспечивает достаточно отчетливое их разрешение и благодаря этому позволяет определить межплоскостные расстояния. Результаты для системы, содержащей 67,7% полимера, приведены в таблице. Межплоскостные расстояния для 51,7%-ной системы и полимера, выделенного из нее осаждением, соответственно очень близки к приведенным в таблице.

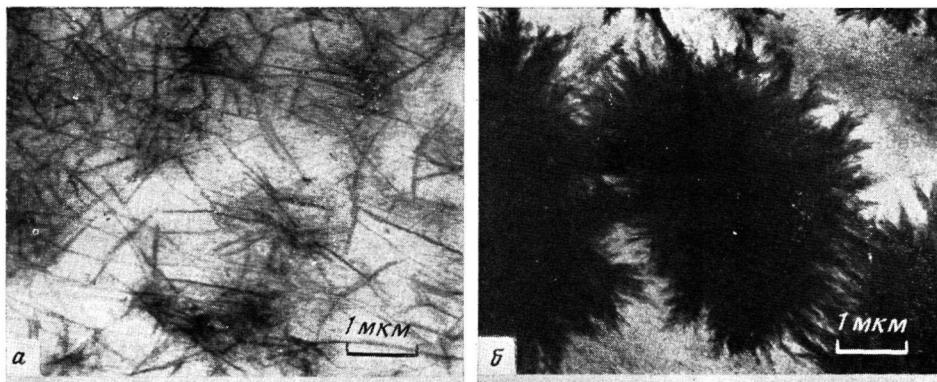


Рис. 2. Игольчатые (а) и сферолитные (б) образования ПАБИ, выделенные из нагретого 20%-ного раствора в МП при охлаждении и воздействии водой

Вклейка к ст. Липатова Ю. С. и др., стр. 820

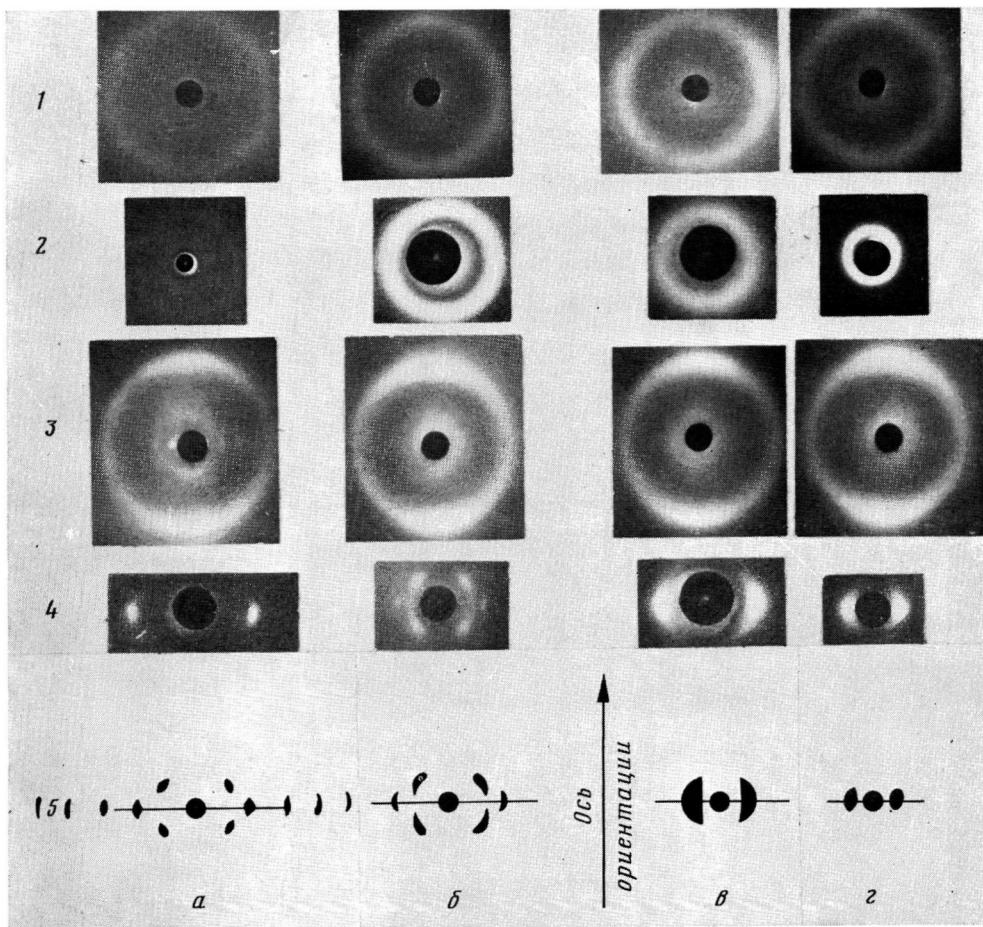


Рис. 1. Фоторентгенограммы ряда полимеров ПМБ-*n* ($T=298$ К): ПМБ-4 (а), ПМБ-9 (б), ПМБ-12 (в), ПМБ-16 (г). 1 – изотропный полимер, область больших углов; 2 – изотропный полимер, область малых углов; 3 – ориентированный полимер, область больших углов; 4 – ориентированный полимер, область малых углов; 5 – соответствующие текстурдиаграммы области малых углов

Таблица показывает, что высококонцентрированные системы имеют богатый набор межплоскостных расстояний, в то время как для осажденного водой полимера выявляются лишь два рефлекса. Другими словами, удаление МП из системы ПАБИ — растворитель путем воздействия водой с дальнейшим испарением последней обуславливает разрушение кристаллического порядка. Такая картина позволяет считать, что в образовании трехмерного кристаллического порядка в системе ПАБИ — МП участвует не один полимер, а полимер и растворитель совместно, т. е. образуется кристаллосольват.

Для обнаруженного кристаллосольватного ПАБИ· n C₅H₉ON можно ориентировочно определить состав, основываясь на том, что удаление МП испарением в указанных выше условиях практически прекращается при достижении концентрации полимера 67,7%. В соответствии с этим можно предположительно принять, что в состав кристаллосольватного входит 32% растворителя и 68% полимера, что отвечает соотношению растворитель — полимер в осново-молях 2 : 1. При концентрациях полимера ниже 68% при обычных температурах, как можно полагать, исходя из обобщенной схемы фазовой диаграммы систем с кристаллосольватами [9], кристаллосольват и изотропный раствор сосуществуют в равновесии. При повышении общей концентрации системы количество кристаллосольватного в нем должно возрастать. Именно поэтому проведение рентгенографического анализа, вызывающее затруднения из-за нечеткости рефлексов в случае 20 и 25%-ных исходных систем, становится вполне осуществимым после повышения их концентрации. Нагревание систем,

Межплоскостные расстояния d (Å) и относительная интенсивность рефлексов I

Образец	d	I	d	I	Образец	d	I
Система, содержащая 67,7% полимера	12 9,37 7,00 5,68	оч. с сл с с	4,91 4,42 3,78 3,46	оч. с с с с	Осажденный полимер	7,26 3,46	сл с

Примечание. оч. с — очень сильный; с — сильный; сл — слабый.

содержащих кристаллосольват, до 40—70° (в зависимости от концентрации) приводит к превращению их в полностью изотропные. Это прослеживается с помощью оптической микроскопии, а также по изменению интегральной мутности с использованием методических приемов, описанных в работе [10]. Зависимость температуры превращения кристаллосольват — изотропный раствор от концентрации исходного раствора представлена на рис. 1.

Обращают на себя внимание относительно низкие температуры рассматриваемого превращения по сравнению с температурой плавления самого полимера, которая лежит выше температуры его разложения и по расчетам составляет несколько сотен градусов. Этот факт можно расценивать как дополнительное косвенное свидетельство присутствия в системе ПАБИ — МП кристаллосольватов.

Рассматривая температуры превращения кристаллосольват — изотропный раствор, важно также заметить, что их концентрационная зависимость, прослеженная до 30% по полимеру, имеет явную тенденцию к дальнейшему возрастанию. Это хорошо согласуется с высказанным предположением о составе кристаллосольватов, отвечающем значительно более

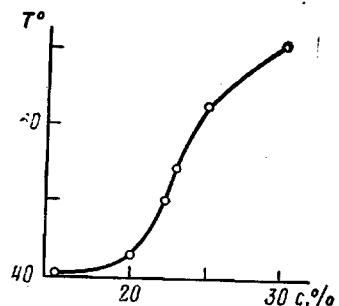


Рис. 1. Концентрационная зависимость температуры превращения кристаллосольват — изотропный раствор для системы ПАБИ — МП

высокой концентрации, чем 30% полимера. Только при достижении концентрации, соответствующей составу кристаллосольвата, т. е. 68% по полимеру, резонно ожидать прекращения возрастания температуры, как это ранее наблюдали в системе ПФТА — серная кислота, состоящей из жидкокристаллического раствора и кристаллосольвата [11].

Возникновение кристаллосольвата в растворе ПАБИ связано с формированием сферолитной морфологии, что можно наблюдать в поляризованном свете оптического микроскопа в виде характерных для сферолитов крестов. Применение электронной микроскопии для просмотра сферолитных образований позволяет отчетливо разрешить их форму и размеры. Для электронно-микроскопического изучения 20%-ный раствор нагревали до 70°, затем помещали его между двумя стеклами и, сдвигая стекла друг относительно друга, получали тонкий слой на стекле. Если стекло с раствором сразу погрузить в воду, то полученная таким способом пленка имеет практически гомогенную структуру. Если же стекло с раствором выдержать несколько дней при комнатной температуре в запаянной ампуле, то при последующей обработке стекла водой получается пленка, содержащая как беспорядочно расположенные отдельные иглы (рис. 2, а), так и сгруппированные в сферические образования диаметром 2–3 мкм (рис. 2, б).

Описанные условия препарирования объектов, в которых возникает гетерогенная структура, и конкретный характер этой структуры дают основания связать игольчато-сферолитную морфологию с образованием кристаллосольвата. Причем, как и для кристаллосольватов ПБА [3] и ПФТА [4], воздействие воды и удаление растворителя, разрушая кристаллический порядок, сохраняет морфологию, регистрируемую электронно-микроскопическим методом. Электронная дифракция таких морфологических образований, получаемая в электронном микроскопе, представляет собой аморфное гало. Сферолитная морфология систем ПАБИ — МП, содержащих кристаллосольваты, обусловливает, очевидно, их пастообразную консистенцию.

Таким образом, совокупность приведенных данных о концентрированных системах ПАБИ — МП отчетливо выявляет их способность образовывать кристаллосольват при определенных температурах и концентрациях подобно растворам ПБА и ПФТА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толкачев Ю. А., Фиалковский О. П., Краснов Е. П. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 563.
2. Прозорова Г. Е., Диброва А. К., Калашник А. Т., Милькова Л. П., Щетинин А. М., Иовлева М. М., Папков С. П. Химич. волокна, 1976, № 5, с. 38.
3. Папков С. П., Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Андреева И. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 658.
4. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Платонов В. А., Милькова Л. П., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 351.
5. Takahashi T., Suzuki S., Tsujimoto I. Kobunshi Ronbunshu, 1977, v. 34, p. 29.
6. Романова Т. А., Левитес Л. М., Шаблыгин М. В., Богданов М. Н., Кудрявцев Г. И. Химич. волокна, 1980, № 2, с. 27.
7. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Смирнова В. Н., Иовлева М. М., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 48.
8. Прозорова Г. Е., Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Токарев А. В., Авророва Л. В., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 134.
9. Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 787.
10. Смирнова В. Н., Ханин З. С., Иовлева М. М., Волохина А. В., Прозорова Г. Е., Потемкина З. И., Папков С. П. Химич. волокна, 1980, № 4, с. 28.
11. Андреева И. Н., Ханин З. С., Романко О. И., Волохина А. В., Иовлева М. М., Калашник А. Т., Папков С. П., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 89.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
31.VII.1980