

ОБ ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТА
ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА
С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Ивлева М. М., Платонов В. А., Окромчедидзе Н. П.,
Милькова Л. П., Пожалкин Н. С., Иванова Н. А.,
Бандурян С. И., Волохина А. В., Папков С. П.

Кристаллосольваты обнаружены у целого ряда ароматических полiamидов [1–7], что позволяет рассматривать их образование как характерное явление для этого класса полимеров. Предпосылки для этого явления, по-видимому, следуют связывать с особенностями химической природы как самих полимеров, так и растворителей. Полиамиды, содержащие фенильные кольца в сочетании с амидными группами, обладают повышенной склонностью к донорно-акцепторным взаимодействиям. При взаимодействии этих полимеров с некоторыми растворителями, например с серной кислотой, способной участвовать в указанных взаимодействиях по механизму протонирования, между полимером и растворителем возникают связи типа химических. Образующееся из полимера и растворителя соединение кристаллизуется как индивидуальное вещество, давая трехмерный порядок кристаллосольвата.

Принимая во внимание отмеченные обстоятельства, можно предположить, что и в случае другого класса соединений – полифениленоксадиазолов, хорошо растворимых в серной кислоте, возможно образование кристаллосольватов. Выяснение этого вопроса представляет научный и непосредственно практический интерес, так как для материалов из полифениленоксадиазолов, например волокон, улучшение свойств является актуальной задачей. Один из путей решения такой задачи может быть связан с регулированием процессов, в которых участвуют кристаллосольваты.

В настоящей статье приведены результаты, подтверждающие справедливость предположения об образовании кристаллосольвата в случае поли-*n*-фениленоксадиазола.

Исследовали концентрированные (18–20%) растворы поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД) с $[\eta]^1=1$ дL/g в концентрированной (99,3%) серной кислоте, полученные при повышенных температурах. Такие растворы при охлаждении до комнатной температуры образуют твердые пепрозрачные системы, обладающие двулучепреломлением и светящиеся в поле оптического микроскопа при скрещенных поляризаторах. При 90–100° системы указанной концентрации превращаются в текучие растворы, не показывающие двулучепреломления в оптическом микроскопе.

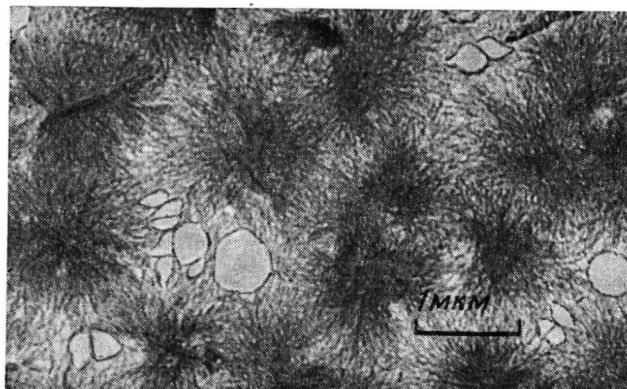
Образование твердой двулучепреломляющей системы при обычных температурах и ее плавление при относительно низкой температуре (по сравнению с точкой плавления чистого полимера) характерны для случаев превращения полимерных растворов в кристаллосольваты [1, 5]. Исходя из этого, отмеченные выше явления в концентрированных растворах ПОД можно рассматривать в качестве косвенных свидетельств возникновения кристаллосольватов общего состава ПОД·*n*H₂SO₄.

Другое свидетельство образования кристаллосольвата ПОД·*n*H₂SO₄ можно получить с помощью рентгенографического анализа. Для рентгеновской съемки растворов, охлажденный до комнатной температуры, поместили в специальную герметичную кювету. В таблице приведены данные о межплоскостных расстояниях для затвердевшего 19,6%-ного раствора ПОД в серной кислоте. Здесь же даны аналогичные сведения для сухого образца ПОД, приготовленного осаждением водой из того же раствора с последующей многократной промывкой.

¹ Определена в 94%-ной серной кислоте.

Таблица показывает, что затвердевший раствор ПОД в серной кислоте имеет богатую дифракционную картину, отличающуюся от картины чистого полимера, осажденного из раствора и закристаллизовавшегося. Этот факт свидетельствует о том, что в концентрированных растворах ПОД в серной кислоте при охлаждении образуется кристаллосольват.

В одной из предыдущих работ [8] нами были уже изучены некоторые особенности концентрированных растворов ПОД в серной кислоте, в част-



Электронно-микроскопический снимок сферолитов, выделенных из тонкого слоя затвердевшего 20%-ного раствора ПОД

ности, отмечалось явление затвердевания растворов при концентрации выше 13% и была прослежена зависимость температур плавления затвердевших анизотропных растворов от содержания полимера. Особое внимание обращалось на фазовое разделение растворов ПОД, заключающееся в образовании двух фаз: изотропной и анизотропной. Эти особенности предположительно связывали с возможностью возникновения в системе ПОД – серная кислота жидкокристаллического состояния. Полученные в настоящей работе рентгенографические данные не могут быть истолкованы в пользу этого предположения.

Принимая во внимание обнаруженный в настоящей работе факт образования кристаллосольвата в растворах ПОД, следует рассматривать

Межплоскостные расстояния d и относительные интенсивности рефлексов I

Затвердевший 19,6%-ный раствор ПОД		Осажденный ПОД		Затвердевший 19,6%-ный раствор ПОД		Осажденный ПОД	
$d \cdot 10^9$, м	I *	$d \cdot 10^9$, м	I	$d \cdot 10^9$, м	I *	$d \cdot 10^9$, м	I
1,40	с	1,10	ср	0,40	с	0,32	оч. с
0,76	ср	0,62	с	0,37	оч. с	0,27	сл
0,49	сл	0,53	ср	0,34	сл	0,20	сл
0,45	ср	0,35	сл	0,26	оч. сл		

* Оч. с — очень сильный, с — сильный,ср — средний, сл — слабый, оч. сл — очень слабый рефлекс.

ранее изученные особенности растворов ПОД во взаимосвязи с превращением изотропный раствор – кристаллосольват. Вопрос о точном составе кристаллосольвата ПОД· $n\text{H}_2\text{SO}_4$ подлежит дальнейшему изучению. В связи с этим отметим, что в недавно опубликованной работе Берда и Сильвера [9] для аналогичных систем подробно изучены вязкостные и оптические свойства, которые, по нашему мнению, следует связывать также с проявлением кристаллосольватного равновесия.

Для обнаруженного кристаллосольваты ПОД- n H₂SO₄ характерна сферолитная морфология, плохо разрешаемая в оптическом микроскопе и отчетливо констатируемая с помощью электронного микроскопа. На рисунке приведен электронно-микроскоический снимок сферолитов, preparedированных аналогично ранее изученным кристаллосольватам ароматических полиамидов [10].

Суммируя изложенное, следует заключить, что в концентрированных сернокислотных растворах ПОД при обычных температурах образуется типичный кристаллосольват, дающий богатую и отличающуюся от самого полимера дифракционную картину, плавящийся при сравнительно невысоких температурах и имеющий сферолитную морфологию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толкачев Ю. А., Фиалковский О. П., Краснов Е. П. Кристаллосольваты поли-*m*-фениленизофталамида с амидными растворителями.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 563.
2. Прозорова Г. Е., Дуброва А. К., Калашник А. Т., Милькова Л. П., Щетинин А. М., Иовлева М. М., Папков С. П. О растворимости полисульфонамида.— 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. Структурообразование в системе поли-*p*-бензамида — серная кислота.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 658.
4. Платонов В. А. Исследование жидкокристаллического состояния концентрированных растворов поли-*p*-бензамида и поли-*p*-фенилентерефталамида: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Мытищи: ВНИИВПроект, 1978.
5. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Платонов В. А., Милькова Л. П., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. О сферолитах поли-*p*-фенилентерефталамида.— Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 351.
6. Takahashi T., Iwamoto H., Inoue K., Tsujimoto I. Quiescent and Strain-Induced Crystallization of Poly-(*p*-Phenylene Terephthalamide) from Sulfuric acid Solution.— J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. 1979, v. 17, p. 115.
7. Takahashi T., Suzuki S., Tsujimoto I. Crystallized during the polymerisation.— Kobunshi Ronbunshu, 1977, v. 34, p. 29.
8. Ефимова С. Г., Окромчедидзе Н. П., Волохина А. В., Иовлева М. М., Папков С. П. Свойства концентрированных растворов полиарилен — 1,3,4-оксадиазолов. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 67.
9. Baird D. G., Silver F. M. Concentrated solutions of poly-(*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazole in sulfuric acid.— J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 3, p. 941.
10. Бандурян С. И., Иовлева М. М., Иванова Н. А., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. Структурообразование при фазовых превращениях в растворах поли-*p*-фенилентерефталамида.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2300.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
14.IV.1980

УДК 541.(64+14+127):547.458.82

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОЛИЗА ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ТРИАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.

Несмотря на то что перекись бензоила (ПБ) часто используют для инициирования свободных радикалов в полимерах, работ посвященных изучению кинетических закономерностей и механизма фоторазложения ПБ в полимерах практически нет. Ранее нами [1, 2] было показано, что в ходе фотолиза ПБ в полимерах получается фенилбензоат, образование которого связывалось с цепным разложением ПБ, индуцированным бензоатными радикалами. В последующем [3, 4] при изучении кинетики термического разложения ПБ в триацетилцеллюзог (ТАЦ) в вакууме и на воздухе высказано предположение о том, что цепное разложение ПБ индуцируется не бензоатными, а циклогексадиенильными радикалами.