

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

1982

№ 2

УДК 541.64:539.2

ПОЛИМЕРНЫЕ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТЫ

Новлева М.М., Папков С.П.

Обзор

Обобщены результаты исследований полимерных кристаллосольватов. Рассмотрены пути образования кристаллосольватов, характерные черты их структуры и основные наиболее типичные свойства. Особое внимание уделено фазовому равновесию в системах с образованием кристаллосольватов и некоторым практическим аспектам переработки таких полимерных систем.

В последние годы внимание исследователей в области физикохимии высокомолекулярных соединений привлекли системы полимер — растворитель, дающие в определенных условиях кристаллические образования, в решетку которых входят одновременно в определенных мольных отношениях элементарные звенья полимера и молекулы растворителя. По аналогии с широко известными в химии низкомолекулярных систем кристаллогидратами такие кристаллические образования получили название полимерных кристаллосольватов.

Вообще кристаллы, состоящие из органических молекул двух сортов, хорошо известны и обозначаются условно как кристаллы молекулярных соединений. Правда, как отмечает Китайгородский [1], в ряде случаев не обязательно говорить о наличии каких-либо специфических сил, действующих между молекулами таких соединений. Возможны примеры, когда упаковка бимолекулярного кристалла будет обладать меньшей потенциальной энергией взаимодействия, чем упаковка отдельных компонентов. Однако большей частью речь идет одновременно и о стремлении системы к максимальной реализации специфических взаимодействий типа водородных связей или солеобразования между основными и кислотными группами.

Следует напомнить, что изучением свойств и особенностей кристаллогидратов в свое время много занимался Д. И. Менделеев. Он показал, что для подобных систем типичным является возникновение на кривых зависимостей определенных свойств, в частности плотностей растворов от концентрации, разрывов сплошности, т. е. наличие скачков и изломов. Например, на кривой плотности серной кислоты от содержания воды он обнаружил пять изломов, отвечающих пяти гидратам серной кислоты (в отношении $H_2O : SO_3 = 1 : 1 ; 2 : 1 ; 3 : 1 ; 7 : 1 ; 151 : 1$). Изучение плотностей водных растворов этилового спирта «с еще большей точностью», по словам Менделеева, подтвердило справедливость представлений об образовании кристаллогидратов, в связи с чем Менделеев писал: «Если соединения спирта с водой $C_2H_5OH \cdot 2H_2O$, $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$, $3C_2H_5OH \cdot H_2O$ должно признать, то становится вероятным предположение о том, что растворы суть не что иное, как продукты диссоциации таких определенных соединений. Если же это допустить, то должно ждать, что при низких температурах указанные определенные соединения будут обособляться (индивидуализироваться)» [2]. Основываясь на результатах изучения кристаллогидратов, Менделеев развил так называемую химическую теорию растворов.

В настоящее время в области низкомолекулярных бикомпонентных кристаллических образований получены новые примеры кристаллосольватов, включая «газогидраты» (соединения с клатратной структурой), имеющие большое прикладное значение [3].

Что касается полимерных систем, то образование в них кристаллосольватов до настоящего времени считалось сравнительно редким явле-

нием. Так, Френкель [4], рассматривая вопрос о растворителе как активном компоненте кристаллизации, привел сведения лишь о четырех случаях, в которых к 70-м годам были обнаружены кристаллосольваты. Наиболее отчетливые доказательства образования кристаллосольвата были получены для поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дибензимидазола с муравьиной кислотой и с *m*-крезолом [5–7].

За последние несколько лет к названным случаям добавилось почти одновременно несколько полимерных систем, в которых образуются кристаллосольваты. Эти полимеры принадлежат преимущественно к классу ароматических полиамидов. Интерес к кристаллосольватам, образуемым полиамидами, обусловлен тем, что эта группа полимеров широко используется для получения химических волокон, обладающих повышенной устойчивостью к термическим воздействиям. Как правило, указанные полимеры растворимы в относительно узком круге растворителей, в качестве которых используются преимущественно вещества, образующие с полимером прочные водородные связи или аддитивные соединения за счет взаимодействия кислот с амидными группами. Вероятно, круг подобных систем мог бы быть значительно расширен, но поскольку большинство промышленных полимеров перерабатывается в изделия через расплав или размягченное состояние, а не через растворы, практически изучению взаимодействия полимеров с растворителями в концентрированных растворах, где и следует ожидать образования кристаллосольвата, уделяется относительно малое внимание.

Полиамиды, особенно ароматические, относятся преимущественно к жесткоцепным полимерам с очень высокими температурами плавления, лежащими выше температур интенсивного термического распада, и их переработка осуществляется только через растворенное состояние. Этим и объясняется то обстоятельство, что большинство экспериментальных примеров образования кристаллосольвата относится именно к этим полимерам. В этой области накопилось к настоящему времени достаточно большое число случаев выделения кристаллосольватных образований, что позволяет сделать ряд обобщений об условиях их образования и свойствах, причем эти обобщения могут быть распространены и на другие группы полимеров.

Для иллюстрации систем, в которых обнаружены и исследованы кристаллосольваты, в табл. 1 приведено их краткое перечисление.

Кроме этих систем в литературе появились в последние годы сведения о возможности образования кристаллосольвата в следующих системах: полиалкилбензимидазол — муравьиная или трифторуксусная кислоты [20, 21], поли-2,6-диметил-1,4-фениловый эфир — декалин [22], полиэтиленимин — вода [23], триацетат целлюлозы — нитрометан [24], поли-*L*-пролин — вода [25], полифениленоксид — толуол [26], полиоксиэтилен — резорцин [27], декстран — вода [28]. Не исключено образование кристаллосольвата также и в системах полиарилат — диоксан [29, 30] и целлюлоза — N-оксид-N-метилморфоролин [31].

Общее число случаев, в которых отчетливо или с достаточной степенью достоверности обнаружено образование кристаллосольвата полимеров приближается к тридцати. Таким образом, можно считать, что кристаллосольваты в полимерах не столь редкое явление, как об этом можно было думать некоторое время тому назад, и поэтому обзор этого класса полимерных систем может представить определенный интерес.

Образование кристаллосольвата полимеров и их свойства

Как правило, кристаллосольваты полимеров образуются по одному из двух путей: 1) растворение исходного аморфированного полимера в соответствующем растворителе и последующее выделение кристаллосольвата, например в виде сферолитов; 2) растворение исходного кристаллического полимера при повышенных температурах и последующее охлаждение раствора, в результате чего начинается выделение кристаллосольвата.

Естественно, эти методы получения кристаллосольвата могут в опре-

деленной степени видоизменяться применительно к конкретной паре компонентов полимер — растворитель. В частности, в работе [5] описан такой прием: получают студень полимера в растворителе, не образующем кристаллосольват, и затем вытесняют этот растворитель тем, который сокристаллизуется с полимером с возникновением кристаллосольватов.

В отличие от низкомолекулярных систем, в которых возникают кристаллы молекулярных соединений, анализ полимерных кристаллосольватов осложняется характерными для полимеров вообще такими особенностями, как высокие вязкости систем, затрудняющие отделение кристаллосольвата от равновесной с ним фазы, малые скорости возникновения и роста кристаллических образований, относительно невысокая степень

Таблица 1

Примеры систем, в которых обнаружено образование кристаллосольватов

Полимер	Растворитель	Литературный источник
Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид	N-Метилпирролидон	[8]
»	Гексаметилфосфортиамид	[8]
»	ε-Капролактам	[9]
Поли- <i>e</i> -капроамид(олигоамидофосфат)	Фосфорная кислота	[10]
Поли- <i>n</i> -дифениленсульфонтерефталамид	Диметилацетамид	[11, 12]
Поли- <i>n</i> -бензамид	Серная кислота	[13, 14]
Поли- <i>n</i> -фенилентерефталамид	То же	[13, 15]
»	Гексаметилфосфортиамид	[16, 17]
Поли- <i>n</i> -фенилен-1,3,4-оксациазол	Серная кислота	[18]
Полиамидбензимидазол	N-Метилпирролидон	[19]

криSTALLичности и т. п. В ряде случаев процесс образования кристаллосольватной фазы в исходном растворе полимера обнаруживается первоначально не по непосредственному выделению сферолитов кристаллосольвата, а по застудневанию раствора за счет образования локальных кристаллических узлов, связывающих между собой макромолекулы в непрерывную пространственную сетку. Лишь затем начинается укрупнение кристаллических образований и система от студнеобразного состояния переходит в пастообразное. Примером такого первоначального застудневания раствора в результате образования кристаллитов может служить система поли-*n*-дифениленсульфонтерефталамид (ПСА) — ДМАА [11, 12].

На рис. 1 приведены кривые роста вязкости во времени по мере застудневания раствора ПСА в ДМАА при различных исходных концентрациях полимера. При продолжительном хранении в этих студнях обнаружены сферолиты, которые можно выделить отмыкой при комнатной температуре избытком ДМАА.

В некоторых же случаях возможно непосредственное образование сферолитов без предварительного возникновения студнеобразного состояния. Это особенно отчетливо проявляется для систем, в которых выделению сферолитов кристаллосольватов предшествует переход в жидкокристаллическое состояние и кристаллосольваты образуются через фазу изотропного раствора с постепенным исчезновением неравновесной жидкокристаллической фазы. Сферолиты достигают размеров 3—4 мм. На начальной стадии образования кристаллосольватов сферолитный характер их подтверждается электронно-микроскопическим снимком (рис. 2) (система поли-*n*-фенилентерефталамид — серная кислота [15]).

В качестве одного из вариантов получения кристаллосольватов в работе [8] описано последовательное образование первоначально студня поли-*m*-фениленизофталамида в ДМАА (в этой системе авторы не отметили образования кристаллосольватов), а затем замещение ДМАА на гексаметилфосфортиамид (ГМФТА), в котором возникновение кристаллосольвата констатируется рентгенографически и по температуре плавления.

Образование молекулярного комплекса постоянного состава между полимером и низкомолекулярным веществом при совмещении расплавов

Рис. 1. Изменение вязкости растворов ПСА в ДМАА во времени при концентрации 7 (1), 9 (2), 11% (3)

Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок сферолита, возникшего при образовании кристаллосольватов в системе ПФТА — серная кислота

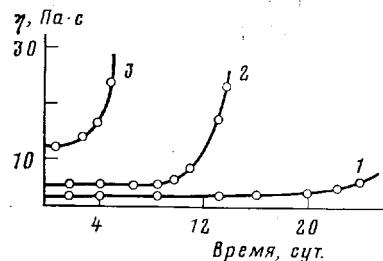


Рис. 1



Рис. 2

компонентов было обнаружено на примере системы полиоксиэтилен (ПОЭ) — резорцин [27]. Методом контактного препарата Коффлеров была установлена фазовая диаграмма этой системы и отчетливо определены состав и температура плавления комплекса (мольное отношение ПОЭ : резорцин = 1 : 2, температуры плавления при различных ММ 86–99°). Рентгенографические исследования показали, что кристаллическая решетка молекуларного комплекса отличается от решеток компонентов. Хотя в данном случае используется термин «криSTALLы молекуларного комплекса», это не совсем верно, так как кристаллы состоят из молекул, а не из целых молекуларных комплексов. Поэтому для большинства упомянутых ранее случаев имеются достаточно отчетливые доказательства. Рентгенограммы кристаллосольватов, как правило, дают очень богатую рефлексами картину, причем эти рефлексы отличаются от рефлексов кристаллической решетки как полимера, так и растворителя.

Приведем примеры сопоставления межплоскостных расстояний кристаллосольватов и чистых полимеров для некоторых из более подробно исследованных систем (табл. 2).

Независимо от того, за счет каких взаимодействий образованы кристаллосольваты (водородные связи, взаимодействие между кислотой и амидиними группами с протонизацией атома азота и т. п.), они относительно неустойчивы при повышенных температурах и плавятся без распада (конгруэнтное плавление) или с разложением (инконгруэнтное плавление), поэтому у всех кристаллосольватов температуры плавления (перехода в раствор) лежат в области 50–130°. Эта температура значительно ниже температуры плавления чистого кристаллического полимера, которая достигает, например для ароматических полиамидов, 430–550°. Как будет показано в дальнейшем, при анализе диаграмм состояния этих систем, температура плавления зависит от соотношения полимера и растворителя, достигая максимума при мольном соотношении компонентов, отвечающем составу кристаллосольватов (при конгруэнтном плавлении). После плавления в за-

висимости от того, в какую область фазовой диаграммы попадает система, может образоваться или однофазный изотропный раствор или анизотропная (жидкокристаллическая) система, как в случае жесткоцепных полимеров при повышенных концентрациях, или двухфазная система с кристаллизацией чистого полимера. Интересный пример обратного перехода кристаллосольват — аморфный полимер был продемонстрирован в работах [5, 6] для системы поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дibenзимидазол(ПОМБИ) — муравьиная кислота. При нагревании кристаллосольвата до температуры 125–135° происходит аморфизация полимера. Если прогретое волокно, из которого удалена значительная часть связанной муравьиной кислоты

Таблица 2

Межплоскостные расстояния d для некоторых полимерных кристаллосольватов

Полимер и полимер + растворитель	$d \cdot 10^{10}$, м						
Поли- <i>n</i> -дифениленсульфонтерефталамид	5,50	4,49	3,76	3,26	2,14	—	—
То же + ДМАА	9,50 3,49 1,67	7,48 2,55	5,15 2,44	4,70 2,40	4,31 2,36	4,00 2,03	3,71 1,81
Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид	5,20	4,80	4,35	3,80	3,25	—	—
То же + ГМФТА	6,10	5,75	4,60	3,95	3,60	3,15	2,80
То же + N-метилпирролидон	7,50	6,40	5,45	3,70	3,55	—	—
Поли- <i>n</i> -фенилентерефталамид	6,45	5,18	4,33	3,93	3,23	3,04	2,15
То же + серная кислота	11,90 4,15 2,54	7,20 3,72 2,94	6,15 3,50 2,28	5,40 3,29 2,10	4,90 3,12 2,00	4,50 2,77 1,91	
Поли- <i>n</i> -бензамид	4,43	3,69	3,03	2,24	2,07	—	—
То же + серная кислота	14,2 3,34	6,66 3,12	5,81 2,93	4,66 2,54	4,08 2,29	3,73	
Поли- <i>n</i> -фенилен-1,3,4-оксадиазол	11,0	6,18	5,26	3,55	3,26	2,73	2,01
То же + серная кислота	14,0 3,44	7,6 2,67	4,90	4,56	4,00	3,73	
Полиамидбензимидазол	7,26	3,46					
То же + N-метилпирролидон	12,0 3,78	9,37 3,46	7,00	5,68	4,91	4,42	

и которое показывает отсутствие кристаллических рефлексов, поместить при комнатной температуре в пары муравьиной кислоты, то рефлексы кристаллосольватов восстанавливаются.

Фазовый переход от кристаллосольвата в аморфное состояние полимера (раствор) подтверждается и при исследовании этих систем методом ДТА [32]. На рис. 3 приведены термограммы для системы ПФТА — серная кислота, из которых видно, что в области плавления кристаллосольвата (в данном случае система переходит в жидкокристаллическое состояние) наблюдаются эндотермические эффекты, температурное положение максимумов которых зависит от соотношения между компонентами.

Естественно, фазовый переход от изотропного (или анизотропного для жесткоцепных полимеров) раствора к кристаллосольвату при охлаждении системы должен констатироваться и по светорассеянию в связи с появлением границ раздела между фазами. В качестве примера на рис. 4 показано изменение мутности с изменением температуры для системы ПФТА — серная кислота [33].

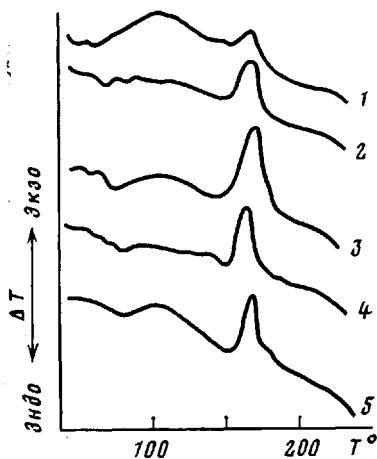


Рис. 3. Термографические кривые растворов ПФТА ($M=24 \cdot 10^3$) при концентрации 14 (1), 16 (2), 18 (3), 19 (4), 20% (5)

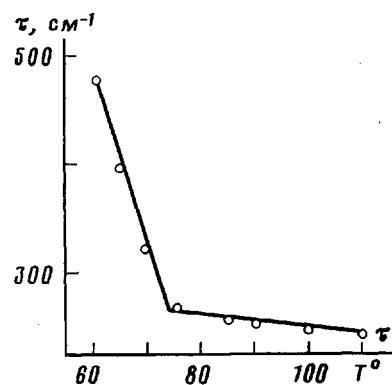


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной мутности 18%-ного раствора ПФТА в 99,3%-ной серной кислоте

Переход кристаллосольватов полимера в аморфное состояние, т. е. разрушение кристаллической решетки, может быть достигнуто не только при плавлении, но и путем введения в систему третьего компонента, который взаимодействует с растворителем, входящим в состав кристаллосольватата. При этом растворитель вытесняется третьим компонентом и во многих случаях от прежнего кристаллосольвата остается только внешняя форма, не дающая кристаллических рефлексов на электронограмме. Это очень отчетливо было обнаружено, например, в следующем эксперименте [14]: из раствора поли-*n*-бензамида (ПБА) в серной кислоте были получены в тонком слое при охлаждении ромбовидные образования; после воздействия воды и вымывания серной кислоты ограненные ромбовидные образования сохраняют внешнюю форму кристаллов, но электронограмма показывает только аморфное гало и один рефлекс, отвечающий межплоскостному расстоянию 0,20 нм (протяженность вдоль цепи главных валентностей). На рис. 5 показан электронно-микроскопический снимок, относящийся к описанному эксперименту.

Следует заметить, что связь между полимером и растворителем в кристаллосольвате достаточно прочна и только вымывание водой или сушка при высоких температурах приводят к отделению растворителя. На рис. 6 приведен результат масс-спектрометрического исследования кристаллосольватов ПСА·ДМАА [11], полученных путем быстрой отмычки их чистым растворителем и продолжительной сушки под вакуумом (образец 1) и дальнейшей промывки водой перед сушкой с целью разрушения кристаллосольвата (образец 2). Как видно из приведенных данных по изменению интенсивности пиков растворителя с изменением температуры, даже отмытый водой образец удерживает еще значительные количества растворителей в области температур 260–420°. У образцов, не промытых водой, максимум выделения лежит при 190° в условиях вакуума $7,5 \cdot 10^{-8}$ Па (температура кипения ДМАА при атмосферном давлении составляет 165,5°).

Необходимость нагревания до достаточно высоких температур с целью удаления растворителей отмечена и авторами работы [5] для комплекса ПОМБИ – муравьиная кислота.

Вся совокупность приведенных выше признаков свидетельствует о том, что для ряда систем полимер – растворитель, по крайней мере для тех систем, в которых наблюдается образование аддитивных соединений за счет водородных связей в аprotонных растворителях или протонирование амидного или имидного азота в полимерной цепи кислотой, может проис-



Рис. 5. Ромбовидные образования в сернокислотных растворах ПБА

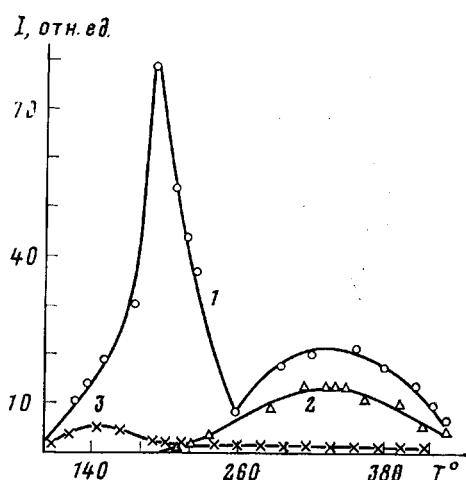


Рис. 6. Зависимость выделения DMAA от температуры из ПСА·DMAA (1), после промывки водой (2) и из исходного полимера (3)

ходить кристаллизация этих соединений при пониженных температурах (приблизенно в пределах от 130° до температур замерзания чистого растворителя). Возникающие кристаллические образования представляют собой термодинамически равновесную фазу постоянного состава с отчетливо выраженной трехмерной решеткой.

В этом смысле подобные полимерные системы в принципе не отличаются от комплексов низкомолекулярных веществ (бимолекулярных кристаллов), хотя специфика полимеров накладывает свой отпечаток на кинетику процессов, а также сказывается на равновесии фаз в тех случаях, когда кристаллосольват сосуществует с анизотропными растворами полимеров, о чем будет сказано в следующем разделе обзора.

Фазовое равновесие в системе полимер — растворитель с образованием кристаллосольватов. Фазовое равновесие в системе полимер — растворитель с выкристаллизовыванием аддитивного соединения — кристаллосольвата можно представить по аналогии с низкомолекулярными бикомпонентными системами такого рода и с учетом специфики полимеров в виде диаграмм состояния, изображенных на рис. 7. [12]. На этой диаграмме, отвечающей контргруэнтному плавлению кристаллосольвата (КС) с частичной диссоциацией аддитивного соединения, имеется несколько областей, отвечающих сосуществованию двух фаз, и область однофазного состояния изотропного раствора (ИР) полимера (П) в растворителе (Р).

Рассмотрим различные случаи образования кристаллосольватной фазы. При температуре T_0 постепенное добавление растворителя к полимеру, находящемуся в кристаллическом состоянии (КП), вызовет образование двух равновесных фаз (КС+КП), количества которых изменяются в соответствии с количественным отношением компонентов вплоть до состава КС. Далее по мере добавления растворителя возникает новая двухфазная область, в которой сосуществуют твердая фаза КС и изотропный раствор полимера (ИР). При концентрации x_0 система будет состоять из изотропного раствора с концентрацией x_1 и фазы кристаллосольвата, причем количественное соотношение между раствором и твердой фазой определяет известное правило рычага $(x_{\text{КС}} - x_0)/(x_0 - x_1)$. При концентрации меньше x_1 образуется лишь одна фаза переменного состава (ИР).

Образование двухфазной системы ИР+КС при средней концентрации x_0 и температуре T_0 может быть достигнуто путем охлаждения однородного раствора полимера этой концентрации, находя-

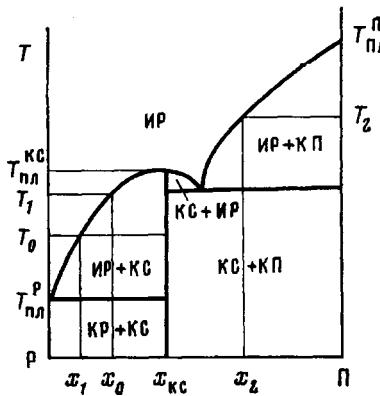


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы полимер+растворитель, образующей кристаллосольват

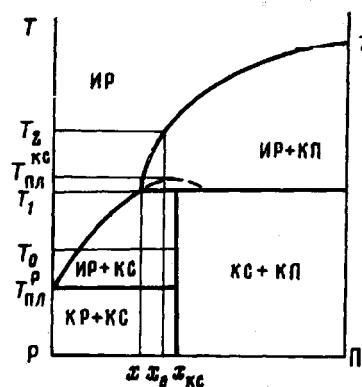


Рис. 8. Диаграмма состояния системы полимер+растворитель с инконгруэнтным плавлением кристаллосольвата

щихся выше T_1 , до T_0 . При этом в точке T_1 начинается образование кристаллосольвата, причем находящаяся в равновесии с ним фаза раствора постепенно понижает концентрацию полимера по мере понижения температуры и при T_0 эта концентрация становится равной x_1 . В рассмотренных выше практических примерах речь шла преимущественно об этой области диаграмм состояния (раствор — кристаллосольват).

При концентрациях, превышающих состав КС, образуются малоподвижные смешанные системы, констатация и выделение фаз в которых оказываются затруднительными или даже практически невозможными. Между прочим, говоря о практическом аспекте явления образования кристаллосольваторов, следует иметь в виду, что с их наличием приходится считаться главным образом при переработке полимеров через раствор. Эта область равновесия простирается от нулевой концентрации полимера до состава КС и по температуре от температуры плавления растворителя $T_{\text{пл}}^{\text{P}}$ до температуры плавления кристаллосольвата $T_{\text{пл}}^{\text{КС}}$. Специфика полимерных систем заключается в том, что температура плавления эвтектики КС и растворителя практически совпадает с температурой плавления самого растворителя и обычна для низкомолекулярных систем такого рода — область двухфазного состояния кристаллический растворитель (КР)+изотропный раствор отсутствует. Ниже температуры $T_{\text{пл}}^{\text{P}}$ существуют фазы КР+КС.

При больших концентрациях полимера, превышающих состав кристаллосольвата, например при x_2 , система по мере повышения температур проходит область КС+КП и ИР+КП, и при температуре T_2 образуется однородный раствор полимера в растворителе. По-видимому, область КС+ИР, лежащая по концентрации выше $x_{\text{КС}}$, не реализуется в полимерных системах (при высоких ММ полимера) по той же причине, что и область КР+ИР, что и было учтено в ранее опубликованной работе [12].

Прежде чем подробнее рассматривать равновесие в смежных областях ИР и ИР+КП (с выделением кристаллического полимера), заметим, что в ряде случаев, по-видимому, плавление кристаллосольваторов происходит не конгруэнтно, а инконгруэнтно, т. е. когда кристаллосольват распадается и возникает равновесие между кристаллической и жидкой фазой переменного состава (плавление с разложением). Этого следует ожидать, в частности, для тех систем, где аддитивные соединения образуются за счет водородных связей. Известно, что водородные связи из-за относительно невысокой их энергии (по сравнению с ковалентными связями) начинают распадаться уже в области 40—60° и, по-видимому, полностью разрушаются при несколько более высоких температурах. Именно распадом водород-

ных связей объясняется эффект нижней критической температуры смешения (не Роулунсонского типа) для некоторых полимерных систем, причем эти критические температуры лежат, как правило, в области 40–100°.

Диаграмма состояния для систем полимер — растворитель с инконгруэнтным плавлением кристаллосольватного показана схематически на рис. 8. Рассмотрим систему с концентрацией x_0 . Еще до достижения истинной температуры плавления кристаллосольватного (штриховая часть диаграммы) он при температуре T_1 распадается. Система попадает при дальнейшем нагревании в область равновесия двух фаз ИР+КП. Здесь, если полимер не образует с растворителем новый кристаллосольват с иным мольным соотношением, то он выделяется в виде кристаллической фазы, равновесной с изотропным раствором. Только при температуре T_2 происходит переход в однофазный раствор. При концентрациях ниже x_0 кристаллосольват при плавлении непосредственно превращается в изотропный раствор, а при концентрациях выше x_0 повышение температуры приводит к распаду на две фазы, одна из которых представляет собой кристаллиты полимера.

Такой переход от равновесия с кристаллосольватной фазой к равновесию с кристаллическим полимером обуславливает очень своеобразное поведение системы ПСА — ДМАА, заслуживающее краткого описания, поскольку не было ранее отчетливо обнаружено для других полимерных систем.

Если приготовить раствор ПСА с концентрацией ниже 12% в ДМАА, то такой раствор через 3–4 сут застудневает, и в нем, как отмечалось выше, возникают сферолиты кристаллосольватного. Нагревание до ~100° приводит к плавлению кристаллосольватного, и студень превращается в текущий однофазный раствор. При охлаждении вновь происходит постепенное застудневание за счет образования пространственной сетки с кристаллосольватными «узлами». Если, однако, взять 12%-ный раствор с небольшой добавкой в ДМАА воды (6–7%), что приводит к частичной дестабилизации аддитивного соединения ПСА и ДМАА и смещает концентрацию x (рис. 8) в сторону более низких значений, то при нагревании система должна попасть в область равновесия раствора с кристаллическим полимером.

Действительно, если такой свежеприготовленный раствор, не успевший еще застуденеть (т. е. еще до возникновения кристаллосольватной фазы), нагреть до температуры ~100°, то наступает быстрое застудневание, но уже не за счет кристаллосольватных узлов, а за счет узлов, образованных при кристаллизации самого полимера. Этот студень не плавится при дальнейшем повышении температуры, поскольку температура перехода к однофазному раствору (температура T_2 при концентрации x_0 на схематической диаграмме состояния на рис. 8) лежит выше температуры кипения ДМАА. Наиболее интересный эффект наблюдали при охлаждении такого студня. Ниже 100° происходит плавление его и система становится текущей. При дальнейшем выдерживании при комнатной температуре вновь происходит застудневание, но уже за счет постепенного возникновения кристаллосольватных образований. Все эти процессы обратимы, что свидетельствует действительно о фазовых равновесиях. Здесь следует отметить ту особенность, что при охлаждении переход от студня с кристаллическими узлами чистого полимера к студню с кристаллосольватными узлами происходит не через непосредственную перестройку кристаллической решетки, а через аморфизацию с последующим продолжительным индукционным периодом образования зародышей кристаллосольватного. Но переход от одной кристаллической модификации к другой через аморфизацию в полимерах должен представлять собой закономерное явление. Продолжительное выдерживание высокотемпературных студней увеличивает степень кристалличности и совершенство кристаллитов. В этом случае кинетика их распада при охлаждении оказывается такой, что успевает начаться процесс студнеобразования за счет кристаллосольватных узлов. Такое явление для «состарившихся» студней действительно наблюдали.

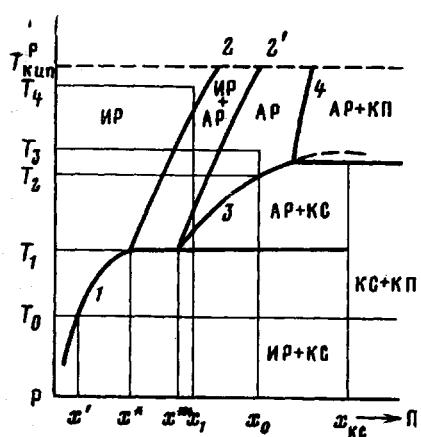


Рис. 9. Фазовая диаграмма системы полимер+растворитель, в которой образуются кристаллосольват и жидкие кристаллы

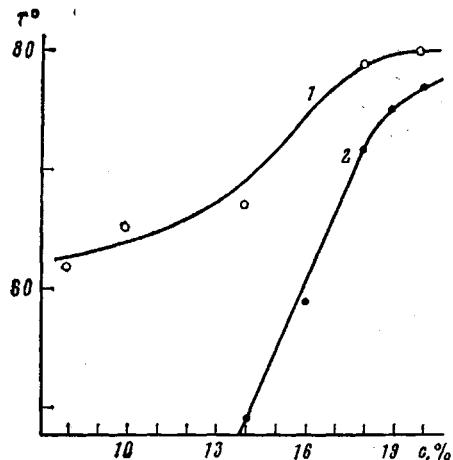


Рис. 10. Изменение температуры плавления кристаллосольвата в зависимости от концентрации полимера для системы ПФТА – серная кислота при $M=44,8 \cdot 10^3$ (1) и $30 \cdot 10^3$ (2)

Выше было рассмотрено фазовое равновесие с образованием кристаллосольватных систем, состояние которых не осложнено образованием жидкокристаллической фазы. Между тем для ряда рассмотренных экспериментально и приведенных в табл. 1 ароматических полiamидов *пара*-структур (например, ПБА, ПФТА) характерно не только возникновение аддитивных соединений с растворителями аprotонного типа и кислотами, но и переход при определенных концентрациях в жидкокристаллическое состояние. Рассмотрение фазового равновесия в таких системах представляет значительные сложности, но в то же время чрезвычайно интересно в теоретическом отношении и важно практически, поскольку полимеры этого типа в последнее время широко используются для получения сверхпрочных ориентированных полимерных материалов (например, волокон).

Приведем для общего анализа схематическую диаграмму состояния для подобных систем, сопроводив ее краткими пояснениями и некоторыми экспериментальными примерами, подтверждающими эту диаграмму. В связи с недостаточной изученностью систем подобного типа при очень высоких концентрациях полимера ограничимся рассмотрением лишь одной, но наиболее важной части диаграммы состояния. Этот участок приведен на рис. 9. В принципе эта диаграмма отличается от диаграммы на рис. 7 тем, что вместо области однофазного раствора здесь существует область своеобразного равновесия между изотропным и анизотропным (жидкокристаллическим) растворами. В левой нижней области диаграммы в пределах ниже температуры T_1 и концентрации x_{Kc} существует описанное выше равновесие ИР+КС, ограниченное кривой 1. Выше температуры T_1 и при концентрациях x^* наблюдаются следующие виды равновесий: в пределах кривых 2 и 2' существует подробно описанное для этих систем равновесие изотропного и анизотропного (АР) растворов (см., например, [34]). За пределами концентрации x^{**} и выше кривой 3 система становится полностью анизотропной (жидкокристаллической). Ниже кривой 3 кристаллосольват находится в равновесии уже не с изотропным, а с анизотропным раствором (область АР+КС).

В приведенном на рис. 9 варианте диаграммы состояния рассматривается случай инконгруэнтного плавления кристаллосольвата, и кривая 4 отделяет область, где возникает равновесие между анизотропным раствором и кристаллическим полимером (АР+КП). Не исключено, однако, что в некоторых случаях возможно и образование кристаллосольвата с более низким мольным соотношением растворителя и полимера.

Поскольку в ряде случаев практические системы имеют такие концен-

трации полимеров в растворах, при которых возникает жидкокристаллическое состояние, рассмотрим на диаграмме изменения, происходящие с системой концентрации x_0 при постепенном повышении температуры. При нормальной температуре T_0 такая система находится в своеобразном пастообразном состоянии (сочетание изотропного раствора с концентрацией x' и кристаллосольватной фазы состава x_{KC}). При достижении температуры T_1 происходит переход в область АР+КС. В зависимости от соотношения между анизотропной фазой и кристаллосольватной несколько изменяется физическое состояние системы (от взвеси сферолитов в анизотропном растворе до пастообразной смеси). Лишь при достижении температуры T_2 совершается переход в анизотропный раствор. Например, при температуре T_3 и концентрации x_0 система находится полностью в жидкокристаллическом состоянии.

Так как наибольший интерес, как уже отмечалось, представляет область анизотропного состояния, то следует привести экспериментальные данные, относящиеся к положению участка диаграммы, описываемому кривой 3. На рис. 10 показано изменение температур плавления кристаллосольвата в зависимости от концентрации полимера для системы ПФТА—серная кислота. Общий ход этой зависимости отвечает, в принципе, кривой 3 на диаграмме состояния. Положение этой кривой, так же как и положение других кривых этой диаграммы, естественно несколько сдвигается по концентрации и по температуре в зависимости от состава растворителя (концентрация серной кислоты) и особенно от ММ полимера. Однако поскольку в настоящем обзоре речь идет лишь о принципиальных закономерностях равновесия, нет необходимости воспроизводить опубликованные подробные данные об указанных зависимостях [32, 33].

В то же время заслуживают упоминания эффекты другого рода. Выше для системы ПСА—ДМАА отмечались эффекты гистерезиса, связанные с малыми скоростями возникновения зародышей кристаллосольвата. В этом отношении интересно привести экспериментальный факт последовательного перехода от изотропного однофазного раствора к двухфазной системе ИР+КС через неравновесное для низкой температуры жидкокристаллическое состояние. На диаграмме рис. 9 такой переход изображен для концентрации полимера x_1 . При температуре T_4 система представляет собой однофазный изотропный раствор. При понижении температуры пересекается область, в которой должно возникнуть жидкокристаллическое состояние. При дальнейшем охлаждении до температуры T_0 это состояние окажется термодинамически неравновесным и должен произойти переход к двухфазной системе ИР+КС. Но вследствие значительного индукционного периода возникновения кристаллосольватных зародышей некоторое время при температуре T_0 будет существовать жидкокристаллическая фаза и лишь затем произойдет переход ее (через изотропный раствор, т. е. через аморфизацию) в сферолитовые образования кристаллосольвата. Это чрезвычайно интересное явление было зафиксировано для системы ПБА—серная кислота [14]. На рис. 11 воспроизведен микроскопический снимок этой системы на стадии существования равновесных фаз ИР (темное поле в скрещенных поляроидах микроскопа) и КС (сферолитные образования) с неравновесной жидкокристаллической фазой (светящиеся в поляризованном свете каплеобразные частицы, постепенно уменьшающиеся по размеру на границе с изотропной фазой). Процесс заканчивается полным исчезновением жидкокристаллической фазы.

Другой эффект, наблюдаемый в экспериментах с полиамидиными системами, способными переходить в жидкокристаллическое состояние, заключается в невозможности получить для многих из них гомогенные системы с высокой концентрацией полимера. Вообще жесткоцепные полимеры растворимы в ограниченном круге растворителей, что объясняется малым вкладом в изменение свободной энергии при растворении энтропийного члена. Растворение идет преимущественно за счет энталпийных процессов, причем это связано, по-видимому, с образованием аддитивных соединений описанного выше типа, выделяющихся при нормальных температурах в виде кристаллосольватов. И здесь наблюдается наиболее

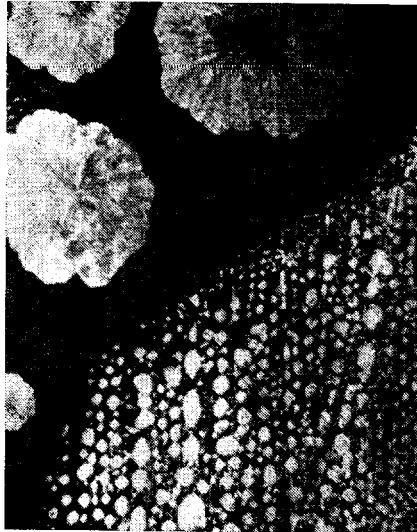


Рис. 11. Существование трех фаз в системе ПБА – серная кислота

резкое отличие гибкоцепных полимеров, растворимых за счет сегментальной подвижности (энтропийный механизм), от жесткоцепных полимеров (энталпийный механизм). Это отличие обусловлено, как правило, малой устойчивостью при повышенных температурах аддитивных соединений, образованных за счет водородных связей или протонирования амидной группы. Для перевода в однофазный раствор необходимо расплавить кристаллосольват, но если концентрация полимера выходит за пределы, ограниченные на диаграмме рис. 9 кривой 4, то наступает распад однофазного раствора на две фазы (AP+КП) и гомогенность системы нарушается. Собственно, это и есть явление ограниченной растворимости жесткоцепных полимеров.

Для гибкоцепных полимеров известна эмпирическая закономерность, которая заключается в том, что если растворимость полимера в каком-либо растворителе достигает 2–5%, то такой полимер полностью совместим с растворителем и дает непрерывную гамму однофазных растворов. В то же время для жесткоцепных полимеров такая закономерность не может быть во многих случаях справедливой. Например, по данным работы [35], предельная растворимость ПБА в ДМАА (с добавлением 3–5% хлорида лития) составляет 18–22 вес. %, причем последовательность смены фазовых состояний такова, как это отвечает диаграмме состояний на рис. 9, т. е. ИР → ИР+АР → АР → АР+КП. Соответствующее рассмотрение ограниченной растворимости жесткоцепных полимеров в связи с фазовой диаграммой для этих систем было дано в работе [36].

Морфологические особенности полимерных кристаллосольватов. Морфология полимерных кристаллосольватов изучена с помощью оптической и электронной микроскопии. При этом использование электронной микроскопии основывается на особенности, о которой уже упоминалось ранее. Она заключается в том, что кристаллосольватные образования под действием третьего компонента, например воды в случае кристаллосольватов ароматических полиамидов, претерпевают разрушение кристаллического порядка, сохраняя морфологию, т. е. внешнюю форму. В частности, помимо рассмотренного выше примера с ромбовидными образованиями ПБА, не изменявшими своей формы при обработке водой, можно привести результаты экспериментов со сферолитами ПФТА.

Вырастив сферолиты ПФТА диаметром 2–3 мм и убедившись с помощью рентгенографического метода в их кристаллосольватной природе, оценивали в оптическом микроскопе линейные размеры индивидуального сферолита. Затем такой сферолит обрабатывали водой и вели наблюдение под оптическим микроскопом, удаляя воду. Линейные размеры сферолита изменяются на 15–20%. При этом сферолитная форма не претерпевает каких-либо констатируемых микроскопически изменений. Детальный электронно-микроскопический просмотр плоских сферолитов, подвергнутых вышеописанным операциям, также не обнаруживает морфологических изменений. Исходя из этого, можно надежно применять для качественной характеристики морфологии полимерных кристаллосольватов электронную микроскопию, несмотря на то, что этот метод требует вакуумирования объектов.

Не приводя сведений о конкретных приемах электронно-микроскопического препарирования, изложенных в работе [37], следует подробнее остановиться на характерных видах морфологии кристаллосольватов на

примере ароматических полиамидов. К морфологическим видам кристаллосольватов можно отнести ограненные образования, сферолиты и структуры типа шиш-кебаб.

Ограниченные образования (рис. 12) в форме ромбов или параллелограммов наблюдали преимущественно в системах из ароматических полиамидов *пара*-структур после непродолжительного, но достаточно медленного охлаждения и последующего деформирования в условиях сдвига. Деформирование обуславливает, как видно из рис. 12, некоторую направленность в расположении ограненных образований. Каждое образование имеет достаточно четко выраженную слоистость и, по-видимому, состоит из ламелей. Морфология этих образований подобна дендридным или здридным формам полимерных кристаллов.

Очень распространенной формой кристаллизации полимеров с растворителем являются сферолиты. ПБА, ПФТА [15], ПАБИ [19], ПОД [18] и другие полимеры, сокристаллизуясь с растворителем, часто образуют сферолиты. В зависимости от условий, т. е. концентрации раствора, его предыстории, времени выдерживания раствора при температурах выше точки плавления кристаллосольвата, скорости охлаждения, изменяются размеры и некоторые детали морфологии сферолитов. Например, для ПФТА из 10 – 14%-ных растворов, прогретых очень короткое время при повышенной, близкой к точке плавления, температуре, после охлаждения и хранения при комнатной температуре вырастают сферолиты диаметром 3 – 4 мм. Если повысить температуру кратковременного прогревания, сохранив все остальные условия неизменными, то можно получить сферолиты диаметром до 10 мм. Условия могут оказывать влияние и на тип сферолитов. В большинстве случаев, например для ПБА, формируются радиальные сферолиты, но при определенном температурном режиме охлаждения наблюдали и кольцевые сферолиты.

Описывая сферолиты, следует заметить, что они, разрушаясь при деформировании в условиях сдвига, могут обнажать свои структурные составляющие – ромбовидные ламелярные образования (рис. 13). Этот факт позволяет предполагать, что сферолиты кристаллосольватов, как и чистых полимеров, могут быть построены в конечном счете из ламелей. (Рис. 13 и 14 см. вклейку).

Ламели, очевидно, участвуют в формировании и наиболее своеобразной морфологии кристаллосольватов – структур типа шиш-кебаб (рис. 14). Эти структуры сходны также со структурами в виде рядов (row structures [38]). Основным условием возникновения этого вида морфологии структур является протекание кристаллизационных процессов в ориентированном и сохраняющем длительное время это состояние растворе. Поэтому эта морфология особенно хорошо реализуется в системах с отчетливо выраженной жидкокристаллической структурой, обладающей повышенной способностью легко ориентироваться и сохранять ориентацию. Принимая во внимание, что для жесткоцепных полимеров типа ПБА характерны в качестве равновесных конформаций распрямленные формы макромолекул, резонно полагать, что структуры типа шиш-кебаб образованы также распрямленными макромолекулами. Определенным подтверждением служат данные сопоставления ширины коротких фибрилл, большая ось которых перпендикулярна главному (темному на рис. 14) хребту, с длиной распрямленной макромолекулы, найденной по известному значению степени полимериза-



Рис. 12. Ориентированные ромбовидные образования в системе ПФТА – серная кислота

ции и геометрической асимметрии полимерного звена. Ширину фибрилл определяли из электронно-микроскопических снимков. Сопоставление показывает, что ширина фибрилл составляет 70 – 80 % от длины распрямленной макромолекулы. Неполное совпадение сопоставляемых величин может быть связано с недостаточной точностью определения ширины фибрилл из-за некоторой размытости их границ.

К сказанному следует добавить, что электронная дифракция (рис. 14), снятая для закристаллизовавшихся (после удаления растворителя и воды) структур типа шиш-кебаб, свидетельствует об ориентации макромолекул в направлении, перпендикулярном большой оси коротких фибрилл.

Аналогично структурам типа шиш-кебаб обоснованно считать, что рассмотренные выше ромбовидные и сферолитные образования построены также из распрямленных макромолекул.

Для всех описанных видов морфологии кристаллосольватов, наряду с отмеченной особенностью сохранять морфологию при разрушении кристаллосольватной решетки, наблюдали и другое, заслуживающее специального упоминания, своеобразие. Оно проявляется в способности полимера кристаллизоваться в процессе удаления разрушающего кристаллосольватную решетку компонента при сохранении морфологии кристаллосольвата. Поэтому одни и те же структуры типа шиш-кебаб, сферолиты и ограниченные ромбовидные образования могут возникать в зависимости от условий как в состоянии кристаллосольвата, так и чистого полимера.

Суммируя все изложенное, следует подчеркнуть, что кристаллизация полимеров с растворителем не приводит по сравнению с чистым полимером к возникновению каких-либо принципиально новых типов морфологии. Определенная специфика поведения кристаллосольватных структурных форм заключается в том, что морфология сохраняется при удалении растворителя вытеснением другой жидкостью, а также при развитии дальнейшей кристаллизации чистого полимера.

Некоторые практические аспекты переработки полимерных систем, образующих кристаллосольваты. В ходе предыдущего рассмотрения явления сокристаллизации полимеров с растворителем были уже отмечены некоторые моменты, свидетельствующие о целесообразности дальнейшего изучения этого теоретически интересного эффекта и в практическом отношении. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что способность образовывать аддитивные соединения (комpleксы) оказывается преимущественным условием перехода жесткоцепных полимеров в растворенное состояние. В некоторых случаях такие аддитивные соединения неспособны к кристаллизации вплоть до температуры замерзания растворителя, но распадаются при повышенных температурах, что приводит к потере растворимости. Понятно, такие эффекты характерны для тех полимерных систем, которые обладают нижней критической температурой совместимости второго типа (НКТС" по классификации, приведенной в работе [39]). В тех же случаях, когда полимер построен из регулярных звеньев и способен к образованию кристаллов, аддитивные соединения и дают кристаллосольваты.

Несомненно, круг полимерных систем, дающих кристаллосольваты, далеко не ограничивается теми примерами, которые были приведены в настоящем обзоре. Здесь совершенно не затронута большая область белков, которые могут сокристаллизоваться с водой, образуя морфологически сложные кристаллические системы. Это особая область исследований, хотя некоторые из рассмотренных выше закономерностей могут иметь и общее значение для любых систем, включая белки. Вообще вода, легко образующая водородные связи с амидными и гидроксильными группами, может приводить к возникновению таких аддитивных соединений с полимерами, которые способны кристаллизоваться. Поэтому более подробное изучение природных веществ (белков, полисахаридов и т. п.) с учетом рассмотренных здесь эффектов сокристаллизации представляет специальный интерес.

Техническое значение кристаллосольватов связано, в частности, с использованием жесткоцепных полiamидов для получения волокон и пленок. Например, из работы [5] следует, что до разрушения структуры волокна из ПОМБИ, созданной кристаллосольватными комплексами полимера с

муравьиной кислотой, такое волокно обладало почти вдвое меньшей прочностью и более чем втрое меньшим модулем, чем после термической обработки, приведшей к разрушению исходной структуры и аморфизации полимера.

Не менее важное значение имеет в подобных случаях разрушение аддитивных соединений и удаление остатков комплексообразующего растворителя. Уже приводились данные относительно прочного удержания значительных количеств ДМАА в пленках из ПСА даже при очень высоких температурах. Это относится и к другим системам. Не исключено, что промежуточное возникновение кристаллосольватных образований может ухудшить и процессы ориентации макромолекул при получении высоко-прочных волокон.

При переходе к однофазным растворам от двухфазных систем ИР+КС недостаточное повышение температуры или случайное понижение ее ниже температуры плавления кристаллосольвата может обусловить микрогетерогенность системы, что должно сказаться на процессах прохождения раствора через тонкие отверстия (при формировании волокон).

Описанная в настоящем обзоре область физикохимии полимеров, связанная с образованием кристаллосольватов, находится еще в стадии начальной разработки. Уже отмечалось неоднократно, что область концентрированных полимерных систем вообще еще недостаточно разработана и лишь в последнее время в связи с проявлением интереса к жестко- и полужесткоцепным полимерам, которые не могут быть переработаны в изделия через расплавы, началось более интенсивное изучение концентрированных растворов. Поэтому следует ожидать в дальнейшем появления новых исследований в области кристаллосольватов и расширения круга подобных систем.

Интересен и теоретический аспект этой проблемы. Можно полностью согласиться с Китайгородским [1], что изучение бимолекулярных кристаллов должно дать дополнительные сведения об особенностях взаимодействия компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971, с. 424.
2. Менделеев Д. И. Сочинения. Л.: ОНТИ, 1937, т. 4, с. 404.
3. Бык С. Ш., Макагон Ю. Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980, с. 268.
4. Френкель С. Я. В кн.: Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 496.
5. Гинзбург Б. М., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. С., Тупчиев Ш., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2385.
6. Гинзбург Б. М., Коржавин Н. Л., Френкель С. Я., Лайус Я. А., Ардов Н. А. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 2, с. 278.
7. Френкель С. Я., Баранов В. Г., Гинзбург Б. М., Ельяшевич Г. К. Докл. АН СССР, 1967, т. 179, № 5, с. 1155.
8. Голакачев Ю. А., Фиалковский О. П., Краснов Е. П. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 563.
9. Nakachi Jun, Kakida Hideko, Mihami Shunsuke, Yoshihara Toshio. Polymer Letters, 1977, v. 15, № 9, p. 527.
10. Младенов И., Владкова Т., Факиров С., Мицуков А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 301.
11. Прозорова Г. Е., Диброва А. К., Щетинин А. М., Милькова Л. П., Калашник А. Т., Иовлева М. М., Папков С. П. Химич. волокна, 1976, № 5, с. 38.
12. Папков С. П., Диброва А. К. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1962.
13. Платонов В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Мытищи: НПО «Химволокно», 1978.
14. 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.
15. 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.
16. Takahashi T., Suzuki S., Tsujimoto I. Kobunshi Ronbunshu, 1977, v. 34, p. 29.
17. Takahashi T., Iwamoto H., Inoue K., Tsujimoto I. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 115.
18. Иовлева М. М., Платонов В. А., Окромчедлидзе Н. П., Милькова Л. П., Пожалкин Н. С., Иванова Н. А., Бандурян С. И., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 358.

19. Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Платонов В. А., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Милькович Л. П., Авророва Л. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 832.
20. Aharoni S. M. Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 2, p. 894.
21. Aharoni S. M. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 1, p. 181.
22. Turska E., Janeczek H. Polymer, 1978, v. 19, № 1, p. 81.
23. Лигинов И. А., Артамонова С. Д., Николаев Г. М., Аксенов С. И., Кеппен В. А., Жук Д. С. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 705.
24. Chanzy H. D., Rocke E. J., Vuong A. K. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 9, p. 1859.
25. Guillet J., Seytre G., Douillard A., Escoubes M. Angew. makromolek. Chem., 1978, B, 68, S. 1491.
26. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров: Сб. статей/Сост. Ельяшевич Г. К., Куличихин В. Г., Куличихин С. Г., Малкин А. Я., Фихман В. Д., Френкель С. Я.; Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980, с. 24.
27. Мясникова Р. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 564.
28. Никитин И. В., Вайнштейн Э. Ф., Кушнерев М. Я., Банацкая М. И., Кочетков Н. К. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 5, с. 1158.
29. Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В., Климанова Н. В., Салазкин С. Н. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 175.
30. Климанова Н. В., Дубровина Л. В., Павлова С.-С. А., Бабчиницер Т. М., Генин Я. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2309.
31. Chanzy H., Dubé M., Marchessault R. H. Polymer Letters, 1979, v. 17, № 4, p. 219.
32. 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.
33. Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1867.
34. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
35. Panar M., Beste L. F. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1401.
36. Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 109.
37. Бандурян С. И., Иовлева М. М., Иванова Н. А., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2300.
38. Petermann J., Miles M., Gleiter H. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 55.
39. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М.: Химия, 1981.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
23.IV.1981

POLYMERIC CRYSTALLINE SOLVATES

Iovleva M. M., Papkov S. P.

S u m m a r y

The results of studies of polymeric crystalline solvates are summarized. The pathways of their formation, the features of their structure and the most characteristic properties are discussed. The phase equilibrium in systems including the crystalline solvates formation and some practical aspects related with the processing of such polymeric systems are especially stressed.



Рис. 13. Картина разрушения сферолита в условиях сдвиговой деформации в системе ПБА – серная кислота

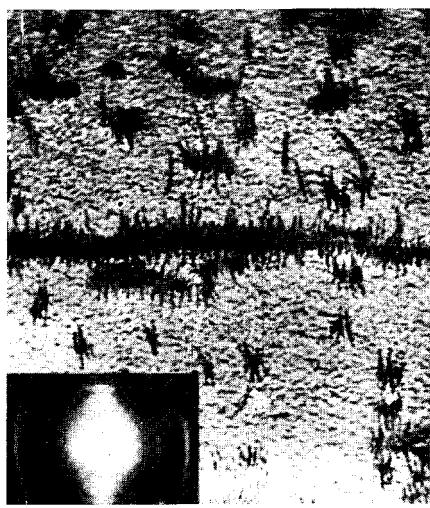


Рис. 14. Структура типа шиш-кебаб