

8. Эюбова Н. А., Магеррамов А. М., Малин В. П., Газарян Ю. Н. Исследование электрического старения полиэтилена дериватографическим методом. – В кн.: Радиация в физике и химии. Баку: Элм, 1978, вып. 1, с. 9.
9. Suzuki Yasuo, Yasuda Kazumitsu, Mizutani Teruyoshi, Ieda Masayuki. Japan J. Appl. Phys., 1977, v. 16, № 8, p. 1339.
10. Величко Л. А. Исследование взаимосвязи надмолекулярной структуры и релаксационных свойств некоторых полиолефинов: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГПИ, 1973, 18 с.
11. Никольский В. Г., Бурков Г. И. Химия высоких энергий, 1971, т. 5, № 5, с. 416.

Сектор радиационных исследований
АН АзербССР
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
28.X.1980

УДК 541.64:539.2

МОРФОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ

*Повлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А.,
Папков С. П.*

Установленные в последнее время факты образования кристаллосольватов для достаточно большого числа полимерных систем на основе ароматических полиамидов [1–6], используемых для получения волокон, обусловливают необходимость всестороннего и глубокого изучения полимерных кристаллосольватов. Эту область до сих пор почти не исследовали и поэтому большинство вопросов, касающихся полимерных кристаллосольватов, нуждается в специальном рассмотрении. Это в полной мере относится к морфологии полимерных кристаллосольватов. Исходя из общих соображений, можно полагать, что полимерные кристаллосольваты, как и любые кристаллизующиеся полимеры, должны обладать характерной морфологией. Однако конкретные данные такого рода практически отсутствуют.

В настоящей статье приводятся результаты экспериментального изучения морфологии кристаллосольватов для основных представителей класса ароматических полиамидов: поли-*n*-бензамида (ПБА), поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД) и полиамидбензимидазола (ПАБИ).

При исследовании использовали концентрированные (от 10 до 20%) растворы ПБА, ПФТА, ПОД в концентрированной (98–100%) серной кислоте и ПАБИ в N-метилпирролидоне. В этих системах образуются при обычных температурах кристаллосольваты, охарактеризованные ранее рентгенографическим методом в работах [2, 3, 5, 6]. Для изучения морфологии полимерных кристаллосольватов выбраны оптическая и электронная микроскопия. В связи с применением этих методов для характеристики кристаллосольватов необходимо обратить внимание на некоторые моменты чисто методического характера.

Оптическая микроскопия, как известно, имеет существенное ограничение по разрешению и с ее помощью можно изучать только достаточно крупные морфологические образования, достигающие микронных и более размеров. С другой стороны, оптическая микроскопия имеет то преимущество, что позволяет проводить просмотр объектов, содержащих растворитель, без удаления растворителя. Это методическое преимущество приобретает особую ценность для таких систем, как кристаллосольваты, имеющие в своем составе большие количества растворителя.

Электронная микроскопия в отличие от оптической обладает высокой разрешающей способностью, но, как правило, требует вакуумирования

исследуемого препарата, т. е. удаления растворителя. Вследствие такого требования просмотр непосредственно кристаллосольватов в электронном микроскопе представляется по меньшей мере проблематичным. Однако трудности использования электронной микроскопии для исследования морфологии кристаллосольватов оказываются вполне преодолимыми благодаря одной особенности кристаллосольватов. Эта особенность заключается в том, что удаление растворителя из кристаллосольвата, в частности путем обработки водой, обусловливая разрушение его кристаллической решетки, сохраняет при этом морфологию.

Конкретно эксперименты проводили со сферолитами ПФТА, идентифицированными рентгенографическим методом как кристаллосольватные образования, аналогично работе [2]. Сферолиты, достигающие в диаметре нескольких миллиметров, легко просматривались в оптическом микро-

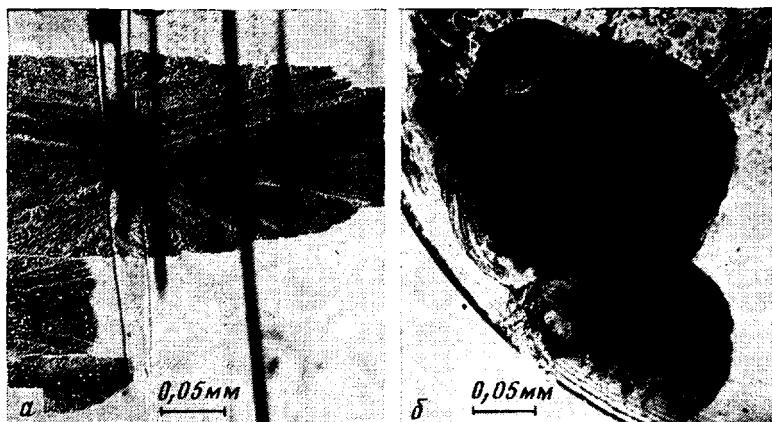


Рис. 2. Разновидности сферолитов ПФТА

скопе. Просмотр с помощью оптического микроскопа МИН-8 проводили до и после обработки водой, которую затем удаляли. Оказалось, что сферолит может изменять при этом линейные размеры не более чем на 15–20%, а его форма хорошо сохраняется. Детальный просмотр таких сферолитов и их фрагментов в электронном микроскопе показал, что морфология не имеет никаких следов разрушения. В то же время электронная дифракция не выявляет кристаллическую структуру кристаллосольвата. Эти данные приводят к заключению, что при обработке водой полимерных кристаллосольватов на основе ароматических полиамидов происходит разрушение их кристаллографической решетки без разрушения морфологии. Этот факт позволяет использовать обычную электронную микроскопию для выяснения морфологии полимерных кристаллосольватов.

С учетом отмеченной особенности относительно морфологии кристаллосольватов при воздействии воды, а также конкретных условий образования кристаллосольватов в каждой изучаемой системе проводили пропаривание кристаллосольватов для электронно-микроскопического просмотра. Например, 18–20% затвердевший (из-за образования кристаллосольвата) раствор ПФТА в серной кислоте нагревали до 80° с тем, чтобы иметь текучую систему, и каплю такого раствора помещали на нагретое (также до 80°) стекло. Помещая сверху другое нагретое стекло, сдвигали стекла друг относительно друга. В результате такой операции на стеклах получали достаточно тонкие слои раствора. Стекла охлаждали с заданной скоростью до обычной комнатной температуры и оставляли на некоторое время при этой температуре. Время варьировали в зависимости от того, предполагалось ли получать крупные, хорошо развитые структур-

ные образования или мелкие, находящиеся в начальной стадии развития. Все операции проводили в условиях, исключающих попадание влаги. Затем стекла обрабатывали водой до полного удаления растворителя и полученные при этом пленки просматривали в электронном микроскопе.

С применением описанной схемы препаратирования изучена морфология кристаллосольватов ПФТА, ПБА, ПОД и ПАБИ. Для кристаллосольватов всех названных полимеров отчетливо выявляется сферолитная морфология (рис. 1). Из рис. видно, что сферолиты исследованных полимерных систем могут по внешнему виду несколько отличаться. Более того, для одного и того же полимера можно наблюдать внешние различающиеся сферолиты, если преднамеренно изменять температурные, концентрационные или временные условия их формирования. Наглядно эти различия видны из рис. 2.

Следует заметить, что о сферолитной морфологии кристаллосольвата ПФТА с гексаметилфосфортиамидом было сообщено в работе японских исследователей [4], а образование сферолитов из целлюлозы с N-оксид-N-метилморфолином, отмеченное в работе [7], также, по-видимому, связано с возникновением кристаллосольвата.

В соответствии с приведенными данными обоснованно рассматривать сферолитную морфологию в качестве одной из наиболее характерных форм полимерных кристаллосольватов. Возникновение этой морфологии обуславливает в большинстве случаев пастообразную консистенцию систем, содержащих кристаллосольваты.

Помимо сферолитной формы для кристаллосольватов, в частности ПФТА и ПБА, выявляется ламеллярная морфология. Она возникает преимущественно на начальных стадиях структурообразования указанных кристаллосольватных систем. О характере ламелл можно судить по рис. 3. Ламеллы имеют достаточно четко выраженную правильную геометрическую огранку, свидетельствующую о принадлежности этих образований к кристаллическим структурам, и одновременно дифракционную картину (в электронном микроскопе) в виде аморфного гало, указывающего на отсутствие трехмерного кристаллического порядка. Такая структурно-морфологическая специфика является, очевидно, следствием непосредственно кристаллосольватной природы ламелл, которые при воздействии воды утрачивают кристаллический порядок, сохраняя морфологию. Описанным процессам полностью соответствует поведение ПБА.

Для ПФТА обнаружена следующая особенность: в ламеллях после испарения воды регистрировалась кристаллическая структура, межплоскостные расстояния которой совпадали с известными для закристаллизованного (без растворителя) ПФТА. Иными словами, без изменения вида морфологии может происходить при определенных условиях не только разрушение кристаллосольватного порядка, но и последующая кристаллизация полимера. Кроме определенной геометрической огранки, ламеллы имеют еще и другую характерную для полимерных кристаллических образований особенность — слоистость. Она видна на рис. 3, а и особенно хорошо видна на рис. 3, б.

Наряду со сферолитной и ламеллярной морфологией можно наблюдать для кристаллосольватных систем образование структуры типа шиш-кебаб (рис. 4). Этот вид морфологии характеризуется наличием центрального хребта и боковых образований. Учитывая, что жесткоцепные полимеры имеют в качестве равновесных распрямленные формы макромолекул, можно предполагать, что в центральном хребте и боковых образованиях макромолекулы распрямлены. На это указывают и экспериментальные данные электронной микродифракции (рис. 4), свидетельствующие как о вышеупомянутой возможности кристаллизации полимера при испарении воды, так и об ориентации макромолекул вдоль направления центрального хребта. Следует подчеркнуть, что основным условием возникновения морфологии типа шиш-кебаб является прохождение кристаллизационных

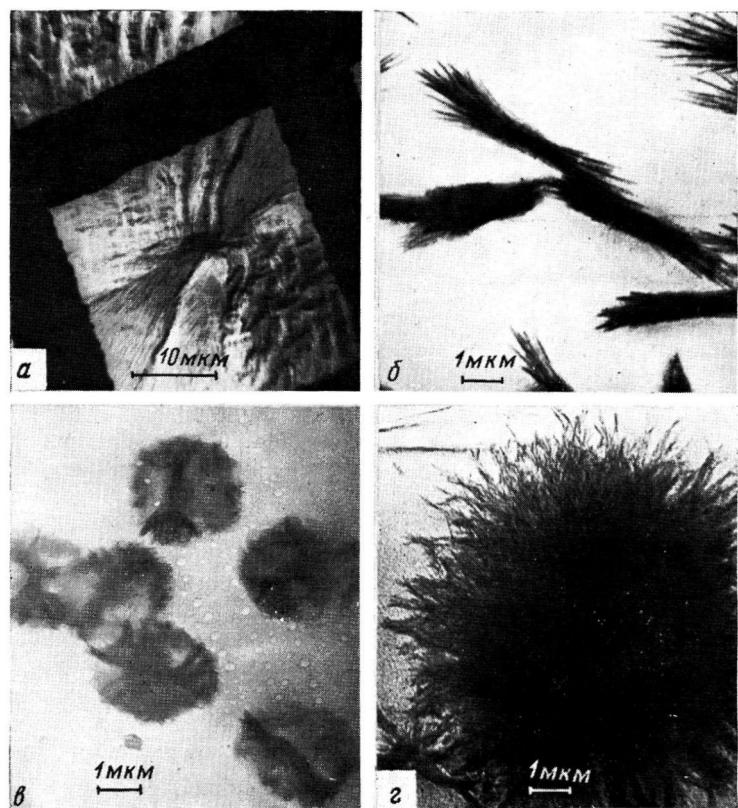


Рис. 1. Сферолитная морфология кристаллосольватов ПФТА (а), ПБЛ (б), ПОД (в), ПАБИ (г)



Рис. 3. Ламеллярная морфология кристаллосольватов и электронная дифракция от ламелей

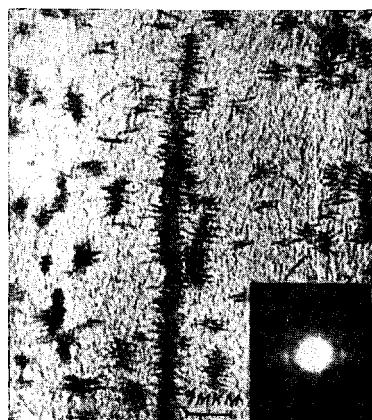


Рис. 4. Морфология и электронная дифракция структур типа пин-кебаб

Вклейка к ст. Кабанова В. Н. и др. к стр. 17

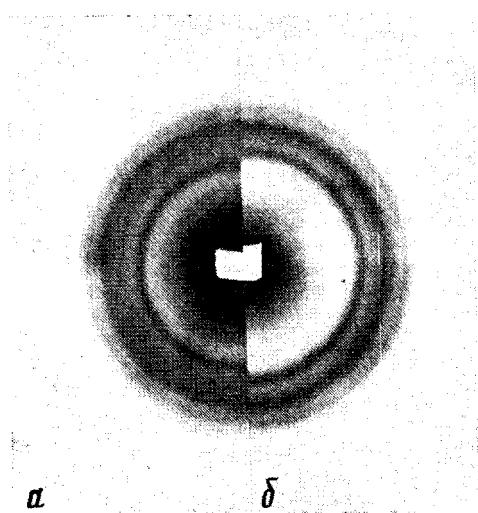


Рис. 1. Рентгенограммы ПЭК, полученных матричной полимеризацией 4-ВП на изопАК: а — продукт А, б — продукт Б

процессов в ориентированном и сохраняющем длительное время это состояние растворе. Поэтому этот вид морфологии особенно хорошо реализуется в системах с исходной жидкокристаллической структурой, обладающей повышенной способностью легко ориентироваться и длительно сохранять ориентацию.

Обнаруженные виды морфологии для полимерных кристаллосольватов свидетельствуют о том, что кристаллизация чистых (сухих) полимеров и полимеров с растворителем происходит в одинаковых формах и принципиальных отличий в морфологии не наблюдается. Как и в случае чистых полимеров, регулирование процессов формирования морфологии для кристаллосольватных систем представляется важным средством воздействия на свойства материалов, получаемых из этих систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толкачев Ю. А., Фиалковский О. П., Краснов Е. П. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 563.
2. 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.
3. Платонов В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Мытищи: НПО «Химволокно», 1978.
4. Takahashi T., Iwamoto H., Inoue K., Tsujimoto I. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 115; Takahashi T., Suzuki S., Tsujimoto I. Kobunshi Ronbunshu, 1977, v. 34, p. 29.
5. 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. 3, № 5, с. 358.
6. Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Платонов В. А., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Милькова Л. П., Авророва Л. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 832.
7. Chanzy H., Dube M., Marchessault R. H. Polymer Letters, 1979, № 4, p. 219.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
29.X.1980

УДК 541.64:547.538.782

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СМЕСИ *m*- И *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛОВ

Кириленко Ю. К., Пляшкевич Л. А., Истомин Л. В.,
Романова Т. А., Левитис Л. М., Кудрявцев Г. И.

Известно использование диэтинилбензола (ДЭБ) для получения волокнообразующих полиарилацетиленов. Полимеризация ДЭБ в этом случае осуществляется в присутствии каталитической системы трифенилfosфин (ТФФ) — ацетилацетонат никеля (ААН) в среде ароматических или амидных растворителей [1, 2].

В условиях полимеризации смеси *m*- и *n*-ДЭБ в присутствии ТФФ — ААН протекают два процесса: линейная полимеризация с образованием системы сопряженных связей в основной цепи и поликликотримеризация

