

интервале температур (от 95 до 436К). При этих температурах скорость ультразвука  $C$ , а также модуль упругости  $E'$  (рис. 2) во влажном образце больше, чем в исходном. Наибольшее различие имеет место при самых низких температурах ( $\Delta C \approx 320$  м/с;  $\Delta E' \approx 2,6 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup>). Начиная с 238 К это различие менее существенно. Температуру 436К можно считать точкой инверсии рассматриваемых кривых. При  $T > T_c$  модуль упругости влажного образца становится меньше по сравнению с этой величиной для исходного образца.

Различный вклад в упругие свойства материала, вносимый водой, объясняется наличием кристаллической и аморфной фракций фибрill  $\alpha$ -кератина [2].

Наиболее резкое изменение отношения  $\Delta C / \Delta T$  происходит в главной релаксационной области: для исходного образца при 464К, для влажного при 448К. Выше этих температур имеет место уменьшение скорости звука и динамического модуля упругости. По аналогии с синтетическими полимерами наблюдаемые переходы обусловлены, по-видимому, «размораживанием» сегментального движения в неупорядоченных (455, 432К) и упорядоченных (464, 448К) областях  $\alpha$ -кератина. В пользу этого свидетельствует и двойной характер данного температурного перехода [3].

Температурный переход, наблюдаемый при 229К, обусловлен «размораживанием» движения кинетических элементов, содержащих амидные группы, которые могут взаимодействовать с молекулами воды. Этот переход аналогичен процессу  $\beta$ -релаксации в полиамидах [1]. При увеличении содержания влаги в  $\alpha$ -кератине данный переход заметно смещается в сторону более низких температур; для влажного образца он наблюдается при 201К, причем температурный интервал уширяется.

Выше температуры 143К «размораживается» подвижность малых кинетических элементов основной цепи аналогично  $\gamma$ -релаксации в полиамидах. Наблюдаемый процесс носит мультиплетный характер и несколько изменяется с ростом содержания воды в системе.

Наблюдаемый факт превышения модуля упругости набухшего в воде кератина по сравнению с исходным образцом в широком интервале температур (от 436 до 95К) свидетельствует о том, что вода оказывает на биополимер «антипластифицирующее» действие [1] и что эффективность молекулярного взаимодействия в такой системе ниже  $T_c$  возрастает. Об этом свидетельствует и смещение высокотемпературных переходов в сторону более низких температур с ростом содержания воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Мир, 1973.
2. Fraser R. D. B. Appl. Polymer Symp., 1971, № 18, p. 65.
3. Перепечко И. И., Старцев О. В. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 11, № 6, с. 321.

Московский инженерно-строительный  
институт им. В. В. Куйбышева  
Московский автомеханический  
институт

Поступила в редакцию  
26.IX.1980

УДК 541.64:536.7

#### ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕСТКОЦЕПНОЙ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ С ИНКОНГРУЭНТНЫМ ПЛАВЛЕНИЕМ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТА

Папков С. П.

Ранее [1] нами была опубликована диаграмма состояния системы жесткоцепной полимер — растворитель, в которой сочетаются три типа фазовых равновесий: изотропный раствор — жидкий кристалл (ИР+ЖК), изотропный раствор — кристаллосольват полимера (ИР+КС) и жидкий

кристалл — кристаллосольват ( $\text{ЖК+КС}$ ). В качестве примера была описана система поли-*n*-бензамида — серная кислота. Там же было отмечено, что эта диаграмма может быть в принципе распространена и на другие жесткоцепные полимеры типа полиамидов *пара*-структурь. В этой диаграмме был рассмотрен вариант конгруэнтного плавления кристаллосольвата при повышенных температурах.

Более подробное исследование систем подобного типа свидетельствует о том, что не исключен и иной случай поведения такой системы, а именно распад кристаллосольвата при повышенных температурах, т. е. его инконгруэнтное плавление. Этот вариант представляется более вероятным

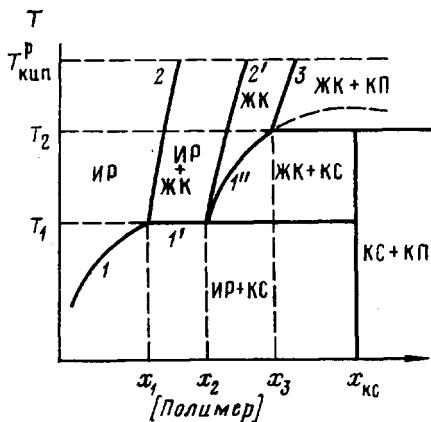


Рис. 1. Обобщенная диаграмма состояния для системы жесткоцепной полимер — растворитель (объяснение в тексте)

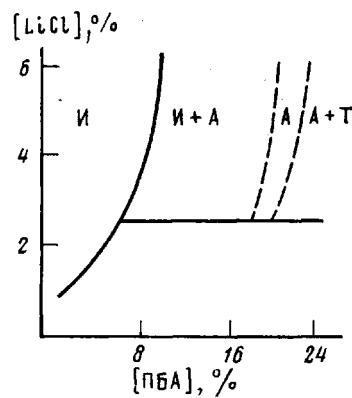


Рис. 2. Диаграмма фазового состояния для системы поли-*n*-бензамид (ПБА) — ДМАА+LiCl (по данным работы [3])

вследствие того, что основной причиной образования кристаллосольваторов является возникновение аддитивных соединений между полимером и растворителем за счет водородных связей, которые, как правило, недостаточно устойчивы при повышенных температурах. Обычно энергия водородной связи в ароматических полиамидах, осуществляемая за счет взаимодействия амидных групп с молекулами растворителя, не превышает 20—30 кДж/моль, и такие связи уже при температурах в области 70—120° оказываются недостаточно прочными для стабилизации аддитивного соединения.

В связи с этим более общий тип диаграммы состояния рассматриваемых систем должен включать в себя и ту область, где происходит инконгруэнтное плавление кристаллосольватора.

На рис. 1 приведена схема фазового равновесия жесткоцепной полимер — растворитель, учитывающая образование наряду с жидкокристаллической фазой также и кристаллосольватора, который плавится инконгруэнтно. Прежде чем подробнее рассмотреть строение этой диаграммы состояния, сделаем небольшое уточнение той диаграммы, которая была ранее приведена в цитированной работе [1]. Речь идет о детализации кривой температур плавления кристаллосольватора по мере повышения концентрации полимера. В работе [1] эта кривая была изображена в виде непрерывной линии. В действительности же она должна состоять из сочетания трех участков, самостоятельных для области равновесия ИР+КС, для области ограничивающей равновесие ИР+ЖК (этот участок должен иметь постоянную температуру плавления), и для области равновесия ЖК+КС. Существо этой поправки отчетливо видно из диаграммы на рис. 1.

Перейдем к более подробному рассмотрению диаграммы состояния для системы жесткоцепной полимер — растворитель с инконгруэнтным

плавлением кристаллосольвата. В области, лежащей ниже температуры  $T_1$  и до концентрации полимера, отвечающей составу кристаллосольвата  $x_{KC}$ , существует равновесие между изотропным раствором и кристаллосольватом (ИР+КС). До концентрации  $x_1$  переход от двухфазной системы ИР+КС в область изотропного однофазного раствора определяется кривой 1. В пределах концентрации  $x_1-x_2$  температура плавления кристаллосольвата сохраняется постоянной ( $T_1$ ), что передается кривой 1'. Над кривой 1' находится область равновесия между изотропным и жидкокристаллическим растворами (кривые 2 и 2'). Эта относительно узкая область задается, согласно расчетам Флори [2], соотношением концентраций, равным  $\sim 1,6$ , причем для атермических систем положение кривых 2 и 2' не зависит от температуры, а для реальных систем наблюдается их определенный температурный ход, что отражается на диаграмме небольшим наклоном кривых.

Выше критической концентрации  $x_2$  температура плавления кристаллосольвата (кривая 1'') определяется равновесием между жидким кристаллом и кристаллосольватом (область ЖК+КС). Для конгруэнтно плавящегося кристаллосольвата, т. е. для случая, описанного в работе [1], кривая плавления достигает максимума, положение которого отмечено на рис. 1 штриховой линией. При инконгруэнтном плавлении распад кристаллосольвата происходит при более низкой температуре. Начало распада кристаллосольвата отмечено на диаграмме точкой  $T_{2x_3}$ . Далее наступает равновесие между жидкокристаллическим раствором (область ЖК) и кристаллическим полимером (КП). Область ЖК+КП отделена от области ЖК кривой 3. Эта область практически мало изучена. Не исключено, что для некоторых систем второй фазой в этой области является не кристаллический полимер, а жидкий кристалл другого состава. Этот процесс подлежит дальнейшему изучению. Важно отметить, что практическое значение для переработки жесткоцепных полимеров через растворы имеет однофазный жидкокристаллический раствор, область которого находится между кривыми 2', 1'' и 3. Здесь наиболее полно реализуется жидкокристаллическое состояние системы, причем реологические свойства оказываются наиболее приемлемыми для оперирования с этой системой. В двухфазных областях ЖК+КП и КС+КП система переходит в твердообразное состояние.

Наличие области равновесия ЖК+КП позволяет легко объяснить интересное явление, связанное с растворимостью жесткоцепных ароматических полиамидов, а именно резкое ограничение растворимости при достижении концентраций порядка 20–25 %. Повышение температуры мало изменяет этот «предел растворимости». Но из диаграммы фазового состояния, приведенной на рис. 1, непосредственно следует, что такой предел действительно должен существовать и он определяется кривой 3. Присутствие в этой области равновесия чистого полимера (или жидкого кристалла с высокой концентрацией полимера) делает систему твердообразной, что и позволяет условно характеризовать переход в эту область как ограничение растворимости. В действительности эта двухфазная система, хотя и является твердообразной, но равновесно удерживает значительное количество растворителя.

Подтверждением такого предела растворимости может служить своеобразная фазовая диаграмма для системы поли-*n*-бензамида — ДМАА + LiCl, опубликованная Панаром и Бесте [3] и воспроизведенная на рис. 2. В этой системе при добавлении к ДМАА хлорида лития растворимость повышается и при концентрации LiCl выше 3 % следовало бы ожидать полного растворения полимера в виде изотропной или анизотропной системы. Однако, как видно из рис. 2, по мере увеличения содержания полимера система, проходя через стадию изотропного раствора (И), анизотропного + изотропного раствора (И + А) и чисто анизотропного состояния (А), попадает затем в область, которую авторы

работы [3] охарактеризовали как смесь анизотропного раствора с твердым веществом ( $T$ ). Этот раздел между областями А и А+Т лежит в районе концентраций полимера 20—22%, что отвечает отмеченному выше пределу растворимости для других систем с участием ароматических жесткоцепных полiamидов и для диаграммы в системе координат концентрация полимера — температура соответствует кривой 3 на рис. 1.

Возвращаясь к описанию диаграммы на рис. 1, отметим, что верхний предел температур, до которых подобные системы существуют, определяется относительно интенсивным химическим распадом полимера (например, гидролизом амидных групп в серной кислоте) или достижением температуры кипения растворителя  $T_{\text{кип}}$ , как показано на рис. 1.

Приведенная схематическая диаграмма является наиболее общей. К частным случаям ее относятся: диаграмма состояния для систем с конгруэнтным плавлением кристаллосольватов, рассмотренная в работе [1] (с учетом отмеченной выше поправки), и диаграмма для систем, у которых не наблюдается переход в жидкокристаллическое состояние, но образующийся кристаллосольват плавится инконгруэнтно. Последний вариант был рассмотрен нами ранее [4] для системы поли-*n*-дифенилсульфонтерефталамид — ДМАА.

Сложность экспериментального исследования фазового состояния рассматриваемых систем обусловлена не только сочетанием нескольких равновесий, зависящих от концентраций полимера и температуры (или состава растворителя, как для случая диаграммы Панара и Бесте), но и тем, что установление равновесия проходит очень медленно и практически приходится иметь дело с большими индукционными периодами, особенно при переходе к областям с кристаллическими компонентами. В цитированной работе [1] были приведены примеры неравновесного сосуществования одновременно трех фаз: изотропного раствора, жидкокристаллической фазы и кристаллосольватов, причем переход к равновесному двухфазному состоянию (ИР+КС) с исчезновением жидкокристаллической фазы проходил очень медленно путем перевода этой фазы в изотропный раствор с последующим разрастанием кристаллосольватной фазы. Аналогичные медленные переходы наблюдаются и во многих других областях диаграммы. Еще большие трудности представляет изучение составов фаз в области равновесия ЖК+КП, что связано с образованием нетекущей (твердообразной) системы, а концентрированная по полимеру фаза (или чистый полимер) образует непрерывную пространственную сетку, удерживающую жидкокристаллическую фазу, как это характерно для некоторых видов студнеобразования без отчетливого синерезиса.

Подобным же образом оказываются практически неразделимыми фазы кристаллического характера в области КС+КП.

В этом смысле построение теоретических диаграмм состояния, подобных диаграмме на рис. 1, должно облегчить отыскание принципиальных подходов к анализу систем полимер — растворитель, в которых сложным образом сочетаются равновесия с участием изотропной, жидкокристаллической, кристаллосольватной и истинно кристаллической фаз. Это тем более справедливо, что, как указывалось в [5], физики и химики нуждаются не в точной количественной зависимости для конкретного случая, а в том, чтобы «установить общие типы и затем исследовать, совпадают ли качественные различия этих типов с найденными опытным путем».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 787.
2. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, № 1, p. 73.
3. Panar M., Beste L. F. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1401.
4. Папков С. П., Диброва А. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1962.
5. Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936, ч. II.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
8.X.1980