

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ  
В СИСТЕМЕ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ — СЕРНАЯ  
КИСЛОТА**

*Бандурян С. И., Иовлева М. М., Окромчедлидзе Н. Н.,  
Иванова Н. А.*

Исследованию растворов поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазол (ПОД) — серная кислота посвящен ряд работ [1—3]. Однако структурообразование при фазовых превращениях в этой системе остается малоизученным.

В данной работе представлены результаты поляризационно-оптического и электронно-микроскопического изучения структурообразования при фазовых превращениях в системе ПОД — серная кислота в широком интервале концентраций и температур.

Исходный полимер имел  $[\eta] = 0,1 \text{ м}^3/\text{кг}$ . Для исследования использовали растворы с концентрацией от 4 до 22% в 100%-ной серной кислоте.

Растворы помещали в капилляры и запаивали в условиях, предотвращающих попадание влаги, и затем исследовали с помощью поляризационно-оптического микроскопа МИН-8, снабженного нагревательным столиком.

Данные, полученные с помощью оптической микроскопии, свидетельствуют о том, что при комнатной температуре растворы ПОД в серной кислоте в интервале концентраций от 4 до 12% являются изотропными. Растворы прозрачны и в скрещенных поляроидах не показывают двулучепреломления. Начиная с концентрации 14% и выше, растворы затвердевают, становятся непрозрачными и, как показано в работе [3] с помощью рентгенографического метода, представляют собой кристаллосольват ПОД —  $n\text{H}_2\text{SO}_4$ . При нагревании такие растворы превращаются в прозрачные, текучие и изотропные системы. При охлаждении до комнатной температуры они вновь затвердевают. Этот процесс является обратимым и может быть повторен многократно. На основании данных поляризационно-оптической микроскопии построен участок фазовой диаграммы в координатах состав — температура, приведенный на рис. 1. Выше кривой ликвидуса раствор находятся в изотропном состоянии, а ниже — распадается на две фазы: изотропный раствор и кристаллосольват.

В работах [4—6] показано, что для системы поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА) — серная кислота, похожей с точки зрения образования кристаллосольватов на систему ПОД — серная кислота, на фазовой диаграмме имеется еще область, в которой раствор находится в жидкокристаллическом состоянии. Однако в системе ПОД — серная кислота в условиях проведенных экспериментов не удается обнаружить с помощью оптической микроскопии признаков жидкокристаллического состояния ни при нагревании концентрированных растворов, ни при их охлаждении.

При электронно-микроскопическом изучении использовали прием фиксации структуры путем резкого осаждения тонкого слоя раствора осадителем. Каплю раствора помещали между двумя предметными стеклами, сдвигали их относительно друг друга до получения тонкого слоя и помешали в воду. Полученную пленку переносили на опорные сеточки, сушили и просматривали в электронном микроскопе УЭМВ-100. Такая методика,

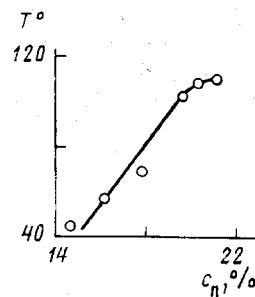


Рис. 1. Участок фазовой диаграммы системы ПОД — серная кислота

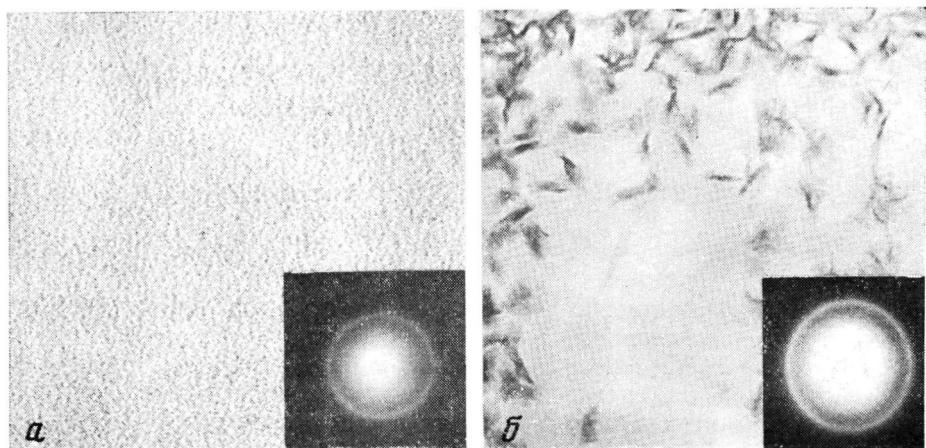


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии и электронограммы пленок, полученных для системы ПОД – серная кислота при комнатной температуре и концентрации полимера 4 (а) и 15% (б) 12 000

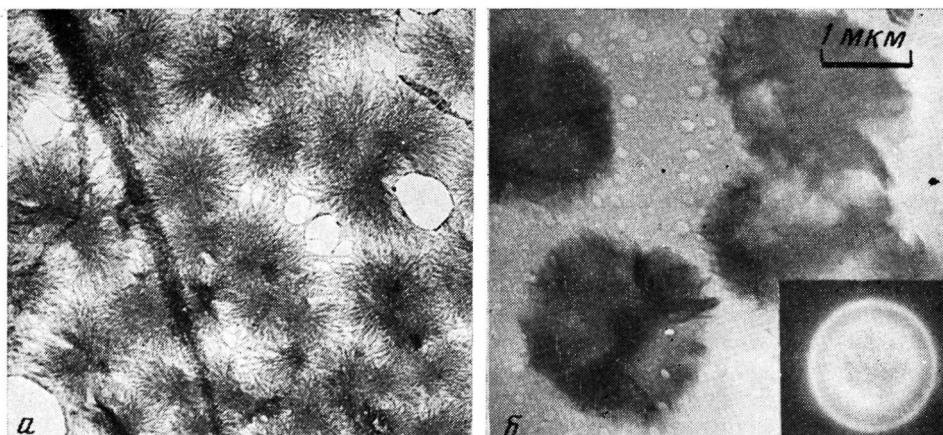


Рис. 3. Сферолиты, полученные при охлаждении растворов ПОД в серной кислоте при концентрации полимера 14 (а) и 20% (б). В нижнем углу рис. б показана электронограмма с участка пленки

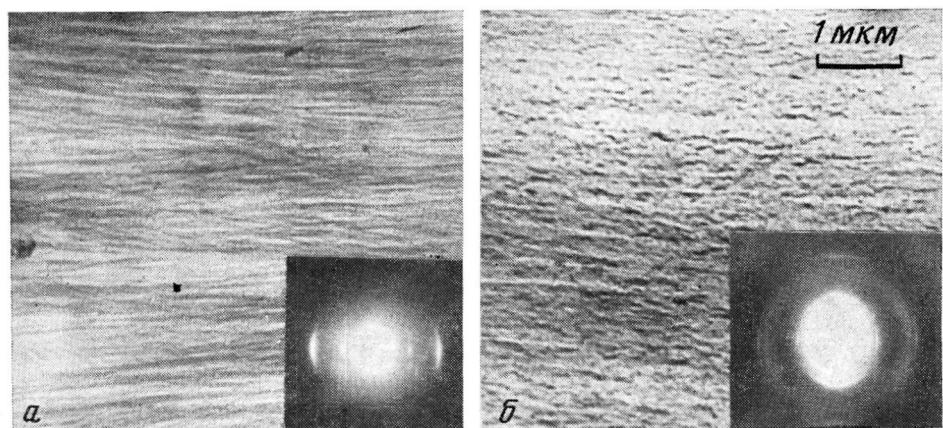


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии пленок и электронограммы, полученные для растворов ПОД в серной кислоте при концентрации полимера 13% (температура комнатная) (а) и при охлаждении 20%-ного раствора (б)

как показано в работе [6], позволяет фиксировать морфологию структурных образований, возникающих при фазовых превращениях в растворе.

Электронно-микроскопическое изучение показывает, что пленки, полученные из 4–12%-ных и из 14–22%-ных растворов, имеют различную структуру. Из изотропных растворов во всем интервале концентраций от 4 до 12% формируется довольно однородная, электронно-микроскопически пустая или мелкозернистая структура типа представленной на рис. 2, а. При этом, несмотря на специальное предварительное ориентирование раствора при препарировании, в пленках отсутствует преимущественная ориентация полимера в каком-либо направлении. Этот вывод можно сделать на основании анализа электронограмм, которые имеют рефлексы в виде колец, свидетельствующие об изотропном расположении материала в пленке.

Пленки, полученные из растворов с концентрацией 14–16% в тех же условиях, являются отчетливо гетерогенными. Гетерогенность может быть обусловлена наслоением ограниченных образований (рис. 2, б). Изотропное распределение интенсивности рефлексов на электронограммах указывает на то, что в этих пленках также нет преимущественной ориентации.

Пленки, сформованные из этих же растворов при температурах, превышающих температуру перехода в изотропное состояние, так же как и пленки из изотропных растворов, имеют однородную мелкозернистую структуру без признаков ориентации. Если эти более концентрированные растворы нагреть выше температуры перехода в изотропное состояние и затем охладить в тонком слое в условиях, предотвращающих попадание влаги, то в пленках обнаруживаются сферолиты. На рис. 3 представлены электронно-микроскопические фотографии пленок, полученных в этих условиях из растворов ПОД в серной кислоте разной концентрации. Образование структуры такого типа, когда на однородном фоне видны довольно крупные сферолиты (рис. 3, б), можно объяснить, по-видимому, следующим образом. При охлаждении нагретого раствора ниже температуры перехода в изотропное состояние он попадает в область, где происходит распад на две фазы: изотропную и кристаллосольватную. Кристаллосольватная фаза выделяется в форме сферолитов. При последующем воздействии водой рост сферолитов останавливается и фиксируется их морфология, а из изотропных областей раствора формируется однородная плотная структура<sup>1</sup>.

Таким образом, на основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что при комнатной температуре системы ПОД с концентрацией полимера до 12% являются отчетливо изотропными, а выше 14% они представляют твердые анизотропные системы. Затвердевание растворов является следствием образования кристаллосольвата, т. е. аддитивного соединения полимера с растворителем, кристаллизующегося в форме сферолитов. Системы ПОД — серная кислота, концентрация которых составляет 12–14%, соответствуют переходной области, и на их поведении следует остановиться особо. В таких системах при комнатной температуре уже происходит распад на две фазы: прозрачную текучую и непрозрачную пастообразную.

Пленки, полученные из таких растворов при комнатной температуре, имеют структуру, состоящую из вытянутых, параллельно расположенных нитевидных образований. Структура таких пленок представлена на рис. 4, а.

Электронограммы, полученные с различных участков таких пленок, содержат два серповидных рефлекса, наличие и расположение которых указывает на ориентацию полимера вдоль направления сдвига. Образова-

<sup>1</sup> Мелкие светлые пятна, видимые на фотографиях,— это следы пузырьков воздуха, попадающих в слой раствора при препарировании.

ние структуры подобного типа можно объяснить, принимая во внимание возможность образования кристаллосольват. Ориентирование раствора, имеющего концентрацию, близкую к границе изотропный раствор — кристаллосольват, может способствовать началу образования кристаллосольват. Если этот процесс развивается с большой скоростью, то он может завершиться раньше, чем наступит разориентация. Благодаря этому ориентация будет зафиксирована подобно системам, находящимся в жидкокристаллическом состоянии и вследствие этого отличающимся повышенной способностью ориентироваться и сохранять заданную ориентацию [7]. Последующее воздействие водой, проводимое в ходе препарирования, не изменяет морфологию, но разрушает трехмерный порядок кристаллосольват. В конечном счете электронно-микроскопическим методом регистрируется хорошо ориентированная нитевидная морфология, имеющая бедную дифракционную картину.

Нитевидная морфология наблюдается также для высококонцентрированных систем. Высококонцентрированные растворы, концентрация которых существенно превышает граничную концентрацию перехода изотропный раствор — кристаллосольват, будучи нагретыми и переведенными в изотропное состояние, превращаются при охлаждении, ориентировании и последующем воздействии воды в системы с нитевидной морфологией и достаточно богатой дифракционной картиной (рис. 4, б). Такое структурообразование, по-видимому, обусловлено кристаллизацией.

Таким образом, поляризационно-оптическое и электронно-микроскопическое изучение растворов ПОД в серной кислоте показывает, что для этой системы, так же как и для ряда других систем жесткоцепной полимер — серная кислота, в частности поли-*n*-бензамид и ПФТА, процессы фазовых превращений сопровождаются возникновением различного типа структур. При этом каждому фазовому состоянию соответствует достаточно определенная характерная морфология. Из изотропных растворов формируется неориентированная совершенно однородная или мелкозернистая структура. Возникновение кристаллосольват приводит к появлению сферолитов. Нитевидную ориентированную структуру можно предположительно связать с кристаллизацией в ориентированном растворе как в виде кристаллосольват, так и в форме обычных кристаллитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ефимова С. Г., Окромчедлидзе Н. П., Волохина А. В., Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 67.
2. Baird D. G., Silver F. M. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 3, p. 941.
3. 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.
4. Куличихин В. Г., Васильева Н. В., Серова Л. Д., Платонов В. А., Милькова Л. П., Андреева И. Н., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 590.
5. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
6. 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.
7. Бандурян С. И., Иовлева М. М., Калмыкова В. Д., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 3, с. 188.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
24.II.1981