

УДК 541.64:539.2:546.226

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
СМЕСЕЙ ПОЛИКАПРОАМИДА  
И ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА,  
ПОЛУЧЕННЫХ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ  
В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

*Никитина О. А., Федорова Р. Г., Смирнова Н. С.,  
Троицкая О. В., Шаблыгин М. В., Кудрявцев Г. И.*

Методами оптической микроскопии и ИК-спектроскопии исследованы структурно-морфологические особенности бикомпонентных систем, полученных из смеси изотропного раствора поликапроамида с жидкокристаллическим раствором полиамидбензимидазола. Изученные смеси относятся к двухфазным системам, в которых двухлучепреломляющая фаза полиамидбензимидазола распределена в матрице поликапроамида в виде стержнеобразных частиц. При содержании полиамидбензимидазола от 8 до 25 вес.% наблюдается спонтанное ориентационное самоупорядочение системы.

Различными методами доказано [1, 2], что полiamидбензимидазол (ПАБИ) в растворе серной кислоты при определенных температурно-концентрационных условиях способен переходить в мезоморфное фазовое состояние. Установленный переход в жидкокристаллическое состояние полугибкоцептного полимера в серной кислоте обусловлен повышением жесткости его цепи вследствие протонирования амидной группы по кислороду с образованием имидольного соединения [2].

Представляло интерес изучить структурно-морфологические превращения в смесях из ПАБИ и поликапроамида (ПКА), полученных смешением сернокислотного анизотропного раствора ПАБИ и сернокислотного изотропного раствора ПКА при переводе системы в твердообразное состояние.

В работе использовали промышленный ПКА с относительной вязкостью 2,68 и пл. 215° и ПАБИ, синтезированный низкотемпературной поликонденсацией с  $M = (40-45) \cdot 10^3$  [1]. Объектами исследования служили пленки, полученные осаждением в воду сернокислотных растворов смеси полимеров ПКА : ПАБИ = 100 : 0; 99,9 : 0,1; 99,5 : 0,5; 99 : 1,0; 95 : 5; 92 : 8; 90 : 10; 85 : 15; 75 : 25; 70 : 30 и 50 : 50 (вес.-%). Смеси готовили перемешиванием эквивалентных (20 вес.-%) растворов гомополимеров в серной кислоте (99%). В работе [1] установлено, что ПАБИ с  $M \approx 45 \cdot 10^3$  в растворах серной кислоты с концентрацией выше 12–13 вес.% переходит в жидкокристаллическое состояние.

Пленки толщиной от 5 до 20 нм формовали следующим образом. Композицию, предназначенную для получения пленок и помещенную между двумя стеклянными пластинками, раздавливали до требуемой толщины, после чего стекла разъединили противоположно направленным сдвиговым движением и погружали в осадительную ванну.

Микроструктуру пленок изучали с помощью оптического микроскопа МИН-8 по методике селективного удаления из системы ПКА. В качестве растворителя ПКА использовали муравьиную кислоту. Нерастворимый в муравьиной кислоте остаток отделяли от жидкой фазы центрифугированием, 3 раза деканттировали муравьиной кислотой и 2 раза дистиллированной водой, сушили при 100° в вакууме до постоянного веса. Растворимую в муравьиной кислоте полимерную фракцию выделяли осаждением водой.

ИК-поляризационные спектры снимали на спектрометре UR-20 с селеновым поларизатором. Оценку ориентации осуществляли по дихроичному отношению  $R = -\bar{D}_{\parallel}/\bar{D}_{\perp}$  следующих полос поглощения: 1030 (амид-IV), 1190 (валентное колебание  $C_{\alpha}-N$ ) и 1275  $\text{cm}^{-1}$  (амид-III) [3]. Расчет доли  $\alpha$ -модификации ПКА проводили на основании спектральных параметров полос поглощения 1202 ( $\alpha$ -форма), 1172.

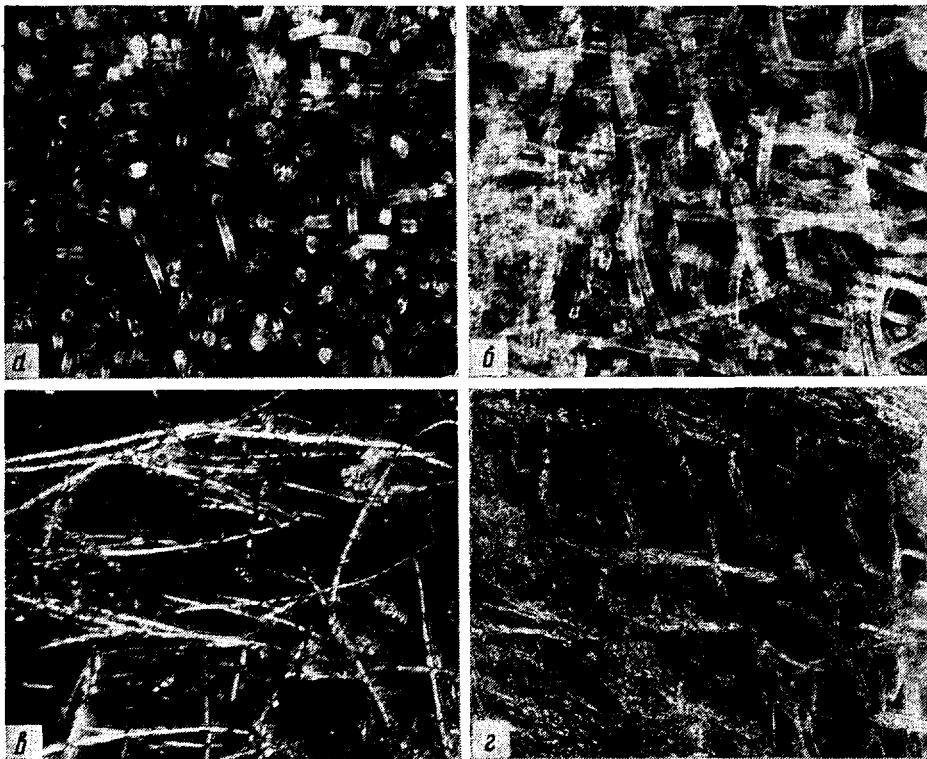


Рис. 1. Микрофотографии дисперсной фазы ПАБИ, выделенной после удаления ПКА из пленок с соотношением ПКА : ПАБИ: *a* – 99,5 : 0,5 ( $\times 420$ ); *b* – 90 : 10 ( $\times 420$ ); *c* – 85 : 15 ( $\times 250$ ); *d* – 75 : 25 ( $\times 150$ )

( $\gamma$ -форма) и  $1124 \text{ см}^{-1}$  (внутренний стандарт), используя следующее уравнение [4]:

$$X = 1/\epsilon' v_\alpha \cdot Dv_\alpha / Dv_{\text{ст}},$$

где  $Dv_\alpha$ ,  $Dv_{\text{ст}}$  – оптическая плотность полос  $1202$  и  $1172 \text{ см}^{-1}$  соответственно, а  $\epsilon' v_\alpha$  – относительный коэффициент экстинкции полосы  $1202 \text{ см}^{-1}$ . Вычисление  $\epsilon' v_\alpha$  проводили по формуле

$$\epsilon' v_\alpha = \frac{D'(\nu_{\alpha,1}) D'(\nu_{\gamma,2}) - D'(\nu_{\alpha,2}) D'(\nu_{\gamma,1})}{D'(\nu_{\gamma,2}) - D'(\nu_{\gamma,1})},$$

где  $D'$  – оптическая плотность, отнесенная к полосе внутреннего стандарта; подстрочные индексы 1 и 2 относятся к образцам с различной степенью упорядоченности.

Опыты по селективному растворению ПКА показали, что пленки, содержащие от 0,1 до 25 вес.-% ПАБИ, под действием муравьиной кислоты разрушаются с образованием взвеси твердого остатка в жидкой фазе. Для смеси с соотношением компонентов ПАБИ : ПКА = 30 : 70 и 50 : 50 наблюдалось сохранение целостности пленок под действием этого реагента. ИК-спектроскопический анализ твердого остатка и растворимой в кислоте полимерной фракции показал, что каждый смешиваемый полимер образует индивидуальную фазу с пределом взаимной растворимости ниже 0,1 вес.-%.

На низкий предел растворимости ПАБИ в ПКА указывает присутствие фазы этого полимера в смеси с 0,1 %-ным его содержанием. В этом случае после растворения доминирующего полимера муравьиной кислотой в поле поляризационного микроскопа четко фиксируются ярко светящиеся стержнеобразные структурные элементы со степенью анизотропии от двух до пяти.

Из этих данных следует, что пленки во всем изученном концентрационном интервале относятся к двухфазным дисперсным системам матричного типа. При содержании ПАБИ до 25 вес.-% дисперсионной средой является ПКА, в то время как ПАБИ образует дисперсную фазу. При со-

длении ПАБИ  $\geq 30$  вес. % этот компонент становится связывающей матрицей, т. е. в системе происходит обращение фаз.

Следует отметить, что, несмотря на высокую степень разбавления анизотропного сернокислого раствора ПАБИ изотропным раствором ПКА, выделение дисперсной фазы в виде асимметричных коллоидных частиц происходит с сохранением мезоморфного фазового состояния ПАБИ, что подтверждается данными ИК-поляризационной спектроскопии и двойного лучепреломления.

В зависимости от количественного содержания изученная система условно может быть разделена на три группы. Первую образуют смеси со

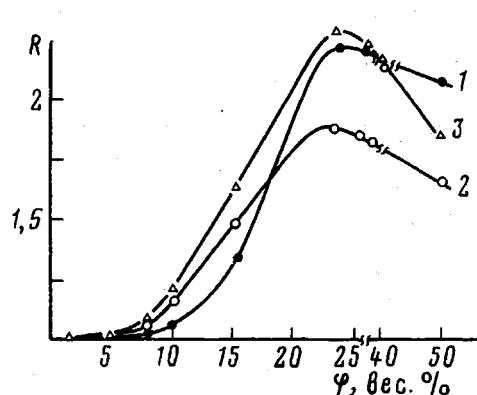


Рис. 2

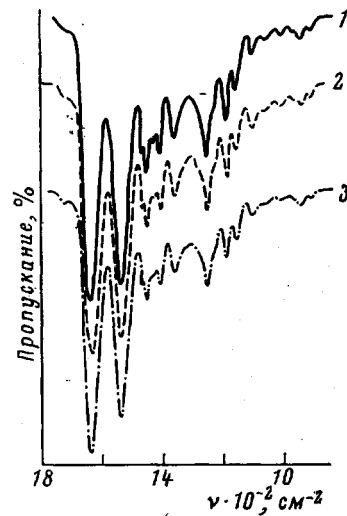


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость дихроизма  $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$  полос поглощения 1030 (1), 1190 (2) и 1275 см<sup>-1</sup> (3) в поляризационных ИК-спектрах смесей ПКА – ПАБИ от содержания ПАБИ

Рис. 3. ИК-спектры пленок, приготовленных из смесей ПКА : ПАБИ = 100 : 0 (1), 90 : 1 (2) и 95 : 5 (3)

сравнительно малым содержанием ПАБИ (от 0,1 до 1%). В этом концентрационном интервале двулучепреломляющая фаза ПАБИ распределена в матрице ПКА в виде стержнеобразных частиц со степенью анизодиаметрии от двух до пяти (рис. 1, а). Для этого состава характерна четко выраженная автономность анизометрических частиц. Ко второй группе следует отнести смеси с содержанием ПАБИ от 5 до 25 вес. %. Для пленок этого состава наблюдается формирование пространственной структуры путем контактного взаимодействия стержнеобразных частиц ПАБИ. Остановимся более детально на наблюдаемой картины поэтапного образования пространственных структур. В пленках, содержащих ПАБИ от 5 до 10 вес. %, стержнеобразные элементы за счет соприкосновения друг с другом по торцам образуют довольно протяженные эластичные фибрillлярные образования (рис. 1, б), т. е. в этом концентрационном интервале происходит одномерное структурирование дисперсной фазы. Увеличение содержания ПАБИ от 15 вес. % сопровождается ветвлением фибрillлярных образований (рис. 1, в), которое является начальным этапом формирования плоскостной сетчатой структуры, наблюдавшейся для смеси с 25%-ным содержанием ПАБИ (рис. 1, г).

Для смеси с соотношением компонентов 30 : 70 и 50 : 50 происходит инверсия фаз. В пленках этого состава дисперсная фаза образована ПКА, а дисперсионной средой является двулучепреломляющая фаза ПАБИ.

Методом поляризационной ИК-спектроскопии было проведено изучение ориентационной упорядоченности пленок из смесей во всем диапазоне составов. На рис. 2 представлены данные по зависимости дихроичного

отношения  $R=D_{\parallel}/D_{\perp}$  от содержания  $\varphi$  ПАБИ для полос поглощения 1275, 1190 и 1030  $\text{см}^{-1}$ , для которых характерна параллельная поляризация. Как видно у пленок, содержащих ПАБИ до 5 вес.%, как и у гомополимерной пленки ПКА, не наблюдается анизотропия ИК-излучения. Это указывает на отсутствие общего ориентационного порядка в этих системах, что, по-видимому, обусловлено изотропным состоянием доминирующего полимера, а также тем, что продольные оси стержнеобразных анизодиаметрических частиц мезоморфной фазы ПАБИ расположены по закону случая.

Увеличение содержания  $\varphi$  ПАБИ от 8 до 25 вес.% сопровождается резким ростом дихроичного отношения почти всех полос поглощения в

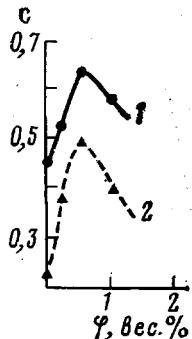


Рис. 4. Влияние концентрации ПАБИ на долю  $\alpha$ -формы ПКА для пленок, полученных из сернокислотных растворов осаждением в воду (1) и затем прогревом в пресс-форме при  $240^{\circ}$  в течение 3 мин и быстро охлажденных до комнатной температуры (2)

поляризационных спектрах пленок. Наблюданное спонтанное ориентационное самоупорядочение системы в этом концентрационном интервале хорошо коррелирует с описанной выше картиной формирования пространственной структуры из элементарных стержнеобразных частиц двулучепреломляющей фазы ПАБИ. И наконец, увеличение  $\varphi$  до 30 вес.% и выше незначительно уменьшает одноосную ориентацию системы.

Описанная выше картина ориентационного упорядочения двулучепреломляющей фазы ПАБИ в некоторой степени аналогична упорядочению в жидких системах, содержащих анизодиаметрические частицы коллоидной степени дисперсности [5].

Рентгенографическими и ИК-спектроскопическими исследованиями [6] доказано, что в зависимости от условий получения ПКА может находиться в кристаллической  $\alpha$  или псевдокристаллической  $\gamma$  модификациях. Поскольку этим модификациям соответствуют различные конформации цепи, почти все полосы в ИК-спектре в большей или меньшей степени чувствительны к изменению кристаллической упорядоченности. На рис. 3 приведены ИК-спектры пленок различного состава. Видно, что как в гомополимерной пленке, так и в смесевых композициях ПКА при осаждении из сернокислотных растворов в воду выделяется в  $\alpha$ -кристаллической модификации. На это указывают следующие спектральные характеристики  $\alpha$ -формы: расположение полосы амид-I при  $1545 \text{ см}^{-1}$ , расщепление полосы амид-III на две компоненты ( $1266$  и  $1202 \text{ см}^{-1}$ ) и, наконец, присутствие в спектре полосы  $1418 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 4 представлена зависимость доли  $\alpha$ -модификации от содержания ПАБИ в пленках, полученных осаждением в воду (кривая 1). Из приведенных данных видно, что ПАБИ оказывает влияние на кристаллизацию ПАК. Так, если в гомополимерной ПАК-пленке доля  $\alpha$ -модификации составляет 0,45, то в системе, содержащей 0,5 вес.%. ПАБИ, наблюдается экстремум  $\alpha$ -модификации ПАК ( $X=0,65$ ). Дальнейшее увеличение концентрации ПАБИ приводит к некоторому спаду доли  $\alpha$ -модификации в системе.

Установленное влияние малых добавок ПАБИ на кристаллизацию ПАК также наблюдается при кристаллизации доминирующего полимера из расплава. Это видно из данных рис. 4 (кривая 2), полученных для пленок, переплавленных в пресс-форме при  $240^{\circ}$  с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Этот факт, по-видимому, обусловлен тем, что малые добавки ПАБИ, находясь в системе в виде дискретных

асимметричных образований мезоморфной фазы, выполняют роль зародышей кристаллизации, т. е. проявляется эффект структурирующего влияния малых кристаллических добавок, детально изученных в серии работ Соголовой и Каргина [7].

На основе результатов проведенного исследования можно заключить, что изученные смеси относятся к микрогетерогенным двухфазным системам, в которых двулучепреломляющая фаза ПАБИ распределена в матрице ПКА в виде стержнеобразных анизодиаметрических частиц. При этом в концентрационном интервале содержания ПАБИ от 8 до 24 вес. % наблюдается спонтанное ориентационное самоупорядочение системы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Смирнова В. Н., Иовлева М. М., Авторова Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 48.
2. Шаблыгин М. В., Белоусова Т. А., Никитина О. А., Бондарева Л. В., Бондаренко О. А., Волохина А. В., Токарева А. В., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1229.
3. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 319.
4. Doskocilova D., Schneider B., Sebenda J. Collect. Czechoslov. Chem. Commun, 1962, v. 27, № 8, p. 1760.
5. Ефимов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971, с. 200.
6. Kinoshita G. Makromolek. Chem., 1959, v. 33, № 1, p. 1.
7. Каргин В. А., Соголова Т. И., Шапошникова Т. К. Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 5, с. 1156.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
27.VI.1983

#### STUDY OF STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL FEATURES OF BLENDS OF POLYCAPROAMIDE AND POLYAMIDOBENZIMIDAZOL OBTAINED FROM SOLUTIONS IN SULFURIC ACID

Nikitina O. A., Fedorova R. G., Smirnova N. S.,  
Troitskaya O. V., Shablygin M. V., Kudryavtsev G. I.

#### Summary

The structural-morphological features of bicomponent systems obtained from the mixture of isotropic solution of polycaproamide with liquid-crystalline solution of polyamidobenzimidazol have been studied by optical microscopy and IR-spectroscopy methods. These mixtures are two-phase systems in which the birefringent polyamidobenzimidazol phase is distributed in the polycaproamide matrix as rod-like particles. In the 8-25 weight % of polyamidobenzimidazol range the spontaneous orientational self-ordering of the system is observed.