

УДК 541.64:539.2:546.226

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ  
ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛ — СЕРНАЯ КИСЛОТА**

Бандурян С. И., Иовлева М. М., Иванова Н. А., Наумов В. Г.,  
Папков С. П.

Методами оптической, электронной микроскопии и рентгенографии изучены особенности структурообразования в условиях фазовых превращений в системе полиамидбензимидазол — серная кислота. Показано, что в зависимости от температурно-концентрационных условий система полиамидбензимидазол — серная кислота может находиться в изотропном, жидкокристаллическом и кристаллосольватном состояниях. Исходное состояние системы и фазовые превращения, происходящие при выделении полимера, определяют структурообразование и характер морфологии полимера.

В последние годы показано, что достаточно большое число полимерных систем, включая ароматические полиамиды, в зависимости от температурно-концентрационных условий может находиться в изотропном, ЖК (анизотропном) и твердом кристаллосольватном состояниях [1—3]. Установление границ названных фазовых состояний и особенностей структурообразования в условиях фазовых превращений представляет теоретический и непосредственно практический интерес, поскольку из ароматических полиамидов получают высокотермостойкие высокопрочные волокна.

Данная работа посвящена изучению фазовых превращений в высококонцентрированных (16—26%) растворах полиамидбензимидазола (ПАБИ) в концентрированной серной кислоте.

Исходный ПАБИ имел  $[\eta] = 0,6 \text{ м}^3/\text{кг}$  в 99,8%-ной серной кислоте.

Для установления границ фазовых превращений растворы помещали (в условиях, предотвращающих попадание влаги) либо в герметичные кюветы с плоско-параллельными стенками, либо запаивали в ампулы и исследовали в оптическом микроскопе МИН-8 в скрещенных поляризаторах.

Полученные данные показывают, что в зависимости от температуры и концентрации в системе ПАБИ — серная кислота обратимо происходят фазовые превращения с образованием изотропного, ЖК-растворов и кристаллов в форме сферолитов. В частности, нагревание 22%-ного ЖК-раствора ПАБИ в серной кислоте выше  $150^\circ$  приводит к образованию изотропного раствора. При охлаждении (в интервале  $(140-60)$ ) раствор становится анизотропным ЖК, что хорошо видно по «свечению» раствора в скрещенных поляризаторах (рис. 1).

При дальнейшем охлаждении раствора в нем отчетливо просматриваются растущие сферолиты (рис. 2). При длительном стоянии в условиях комнатной температуры 22%-ный раствор ПАБИ в серной кислоте, находясь в колбе, разделяется на три слоя. Методом поляризационной микроскопии установлено, что верхний слой изотропный, средний анизотропный, а нижний пастообразный слой состоит из сферолитов. Здесь уместно заметить, что аналогичное явление одновременного существования трех фаз наблюдалось нами ранее для системы поли-*n*-бензамид (ПБА) — серная кислота в тонком слое 11—13% растворов [4]. Раствор указанной концентрации затвердевает при комнатной температуре. При нагревании он плавится при  $\sim 50^\circ$ , превращаясь в текучий анизотропный раствор. При дальнейшем повышении температуры еще на  $10-15^\circ$  анизотропный



Рис. 1. ЖК-раствор ПАБИ в серной кислоте в оптическом микроскопе при скрещенных поляризаторах ( $\times 50$ )

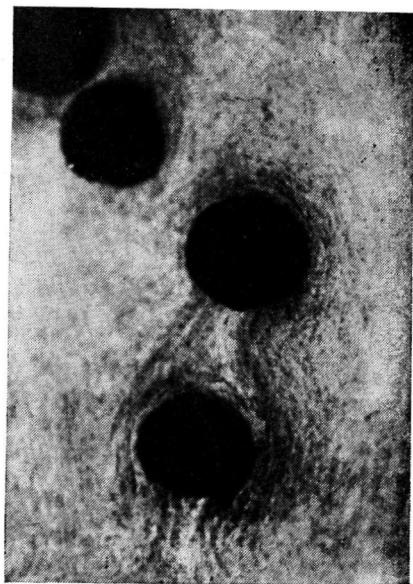


Рис. 2. Микрофотография сферолитов, растущих в охлажденном ЖК растворе ПАБИ в серной кислоте ( $\times 60$ )

раствор превращается в изотропный. Последующее охлаждение изотропного раствора до комнатной температуры и приводит к появлению трех фаз: ЖК, изотропной и анизотропной кристаллосольватной в форме сферолитов. Было установлено, что существование трех фаз представляет собой проявление метастабильности системы вследствие медленного достижения истинного равновесия, характеризующегося наличием двух фаз — изотропной и кристаллосольватной. Истинное равновесие в системе ПБА — серная кислота наблюдалось лишь по истечении 10–15 сут после охлаждения. Процесс установления истинного равновесия требует продолжительного времени, по-видимому, вследствие того, что из-за высокой вязкости системы сильно затруднены процессы массопереноса.

Принимая во внимание отмеченные особенности фазового поведения системы ПБА — серная кислота, можно рассматривать вышеупомянутый факт образования трех фаз в системе ПАБИ — серная кислота как возможновение неравновесности на пути к истинному равновесию. При этом в системе ПАБИ — серная кислота резонно ожидать еще более замедленного установления истинного равновесия, так как растворы ПАБИ в серной кислоте имеют более высокие вязкости, нежели растворы ПБА, из-за значительно более высоких значений ММ полимера и концентраций. Действительно, в системе ПАБИ — серная кислота не удается наблюдать переход от трехфазной системы к двухфазной даже после истечения нескольких месяцев. Длительное нахождение системы ПАБИ — серная кислота в неравновесном состоянии в виде трех существующих слоев позволило провести не только качественную идентификацию каждого слоя, но и количественный анализ составов.

Из каждого слоя были отобраны пробы и взвешены. Полимер из пробы выделяли, действуя дистиллированной водой, затем многократно промывали и сушили до постоянного веса. Полученные данные проведенного весового анализа показали, что изотропная фаза имела концентрацию 16%, жидкокристаллическая 22%, а сферолиты 26% по полимеру. Температура плавления таких сферолитов лежит в пределах 78–80°, что существенно ниже гипотетической температуры плавления чистого полимера, который разлагается без плавления при 450–500°.

Таким образом, поведение системы ПАБИ — серная кислота в аспекте фазовых превращений аналогично поведению не только упоминавшейся

системы ПБА — серная кислота, но и системы поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА) — серная кислота [5]. Для системы ПФТА — серная кислота в зависимости от концентраций и температур реализуются изотропные, ЖК-растворы и кристаллосольваты в форме сферолитов. Кристаллосольватная природа сферолитов ПБА и ПФТА отчетливо выявляется рентгенографически. Исходя из этого, можно предполагать, что сферолиты, выделенные из системы ПАБИ — серная кислота, также являются кристаллосольватами.

С целью получения конкретных сведений о природе сферолитов в системе ПАБИ — серная кислота, сферолиты изучали, используя метод широкоуглового рассеяния рентгеновых лучей. Нагретые 20–26%-ные растворы помещали в герметичную кювету со слюдяными окнами и охлаждали до комнатной температуры. При охлаждении 24–26%-ные растворы затвердевали вследствие образования сферолитов. Толщину слоя раствора регулировали прокладкой, она составляла  $2,5 \cdot 10^{-5}$  м. Рентгенограммы снимали на  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучении на плоскую пленку. Были получены рентгенограммы 20-, 24- и 26%-ных растворов и сухого полимера, полученного после обработки указанных растворов водой, промывки и сушки.

Рентгенограммы 20%-ных растворов имеют вид, характерный для ЖК-систем, а именно один круговой довольно размытый рефлекс, соответствующий расстоянию между макромолекулами. В отличие от них рентгенограммы 24- и 26%-ных растворов, затвердевших в результате образования сферолитов, характеризуются наличием нескольких четких рефлексов, свидетельствующих о наличии в образце трехмерной кристаллической решетки. Обработка этих образцов водой приводит к выделению ПАБИ. Рентгенограммы выделенного промытого и высущенного полимера имеют другой набор рефлексов. Межплоскостные расстояния, рассчитанные на основании рентгенограмм, и относительные интенсивности рефлексов приведены в таблице. Сравнивая межплоскостные расстояния 26%-ного затвердевшего из-за образования сферолитов раствора (образец 3) и полимера ПАБИ, выделившегося из него при обработке водой (образец 4), можно заключить, что кристаллическая решетка образца 3 разрушается под действием осадителя — воды. Такое разрушение кристаллической структуры при воздействии осадителя возможно лишь в том случае, когда кристаллическая решетка образована совместно полимером и растворителем, и оно, действительно, наблюдалось неоднократно при обработке осадителем полимерных кристаллосольватов [2].

Следовательно, данные рентгенографического анализа обоснованно рассматривать как достаточно убедительное свидетельство образования в 24–26%-ных растворах ПАБИ кристаллосольватов ПАБИ· $n\text{H}_2\text{SO}_4$  в форме сферолитов. Здесь следует также заметить, что способность ПАБИ к образованию кристаллосольватов была отмечена и в случае использования в качестве растворителя N-метилпирролидона [6]. Таким образом, в системе ПАБИ — серная кислота может наблюдаться наряду с изотропным и ЖК также и кристаллосольватное состояние.

Фазовое состояние раствора оказывает существенное влияние на структурообразование в процессе выделения полимера. В связи с этим представляло интерес изучить особенности выделения ПАБИ из изотроп-

#### Данные рентгеновского рассеяния

| Образец, № | Полимер  | Межплоскостные расстояния (нм) и относительная интенсивность |
|------------|--|--|
| 1          | 20%-ный анизотропный раствор                             | Размытый рефлекс с максимумом 0,430                          |
| 2          | 24%-ный затвердевший раствор                             | 0,347 сл; 0,389 сл; 0,428 о. с; 0,607 сл;<br>1,804 с         |
| 3          | 26%-ный затвердевший раствор                             | 0,349 сл; 0,390 сл; 0,428 о. с; 0,603 сл;<br>1,770 с         |
| 4          | ПАБИ, полученный после обработки водой образца 3 и сушки | 0,359 сп; —; —; —; 0,860 сл                                  |

Примечание: о. с — очень сильный; с — сильный; сп — средний и сл — слабый.

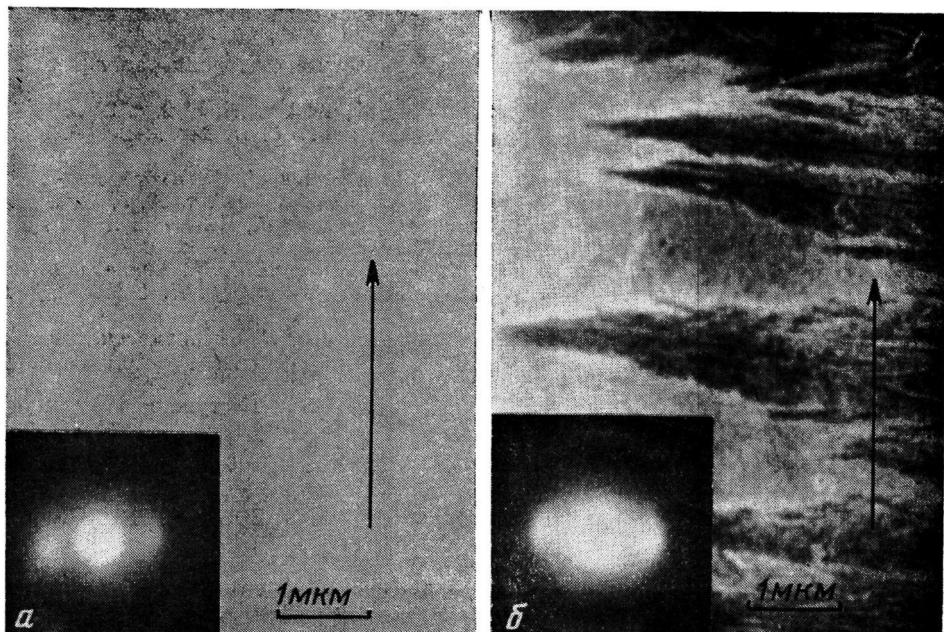


Рис. 3. Морфология тонкой пленки ПАБИ, полученной при воздействии водой на ориентированный в нагретом состоянии 22%-ный ЖК-раствор (а) и па охлажденный до комнатной температуры, предварительно ориентированный в нагретом состоянии 26%-ный ЖК-раствор (б). Направление ориентации показано стрелкой

ного, ЖК и содержащего сферолиты растворов, использовав метод электронной микроскопии применительно к модельным пленкам. Методика препарирования изложена в работе [6]. При воздействии водой на тонкий слой изотропного (16%) раствора ПАБИ, как показало электронно-микроскопическое изучение, формируется плотная однородная структура со статистически беспорядочным расположением структурных элементов, о чем свидетельствуют круговые рефлексы на электронограмме. Если формовать пленку из 20%-ного ЖК-раствора, подвергнутого ориентации путем сдвига, то возникает также плотная однородная структура, но уже ориентированная вдоль направления сдвига. На электронограмме такой пленки (рис. 3, а) отчетливо видны серповидные рефлексы, анализ расположения которых приводит к выводу о том, что макромолекулы ПАБИ располагаются большими осями вдоль направления сдвига.

Если получить тонкий слой ориентированного 26%-ного раствора па нагретых до 100° стеклах, охладить его до комнатной температуры и затем воздействовать водой, то в этом случае удается зафиксировать растущие сферолиты. Морфология такой пленки представлена на рис. 3, б. Электронограмма и в этом случае имеет серповидные рефлексы, свидетельствующие о том, что ЖК-раствор способен сохранять ориентацию. Соотнесение рефлексов электронограммы и формы растущих сферолитов показывает, что сферолиты сплюснуты в направлении сдвига, т. е. скорость роста сферолитов в ориентированном растворе в направлении сдвига существенно ниже, чем в перпендикулярном направлении. Аналогичное явление наблюдали при росте сферолитов в ориентированном расплаве гибкоцепных полимеров [7], оно было отмечено также для кристаллосольватов ПФТА [5].

Совокупность приведенных данных показывает, что для системы ПАБИ –  $H_2SO_4$ , как для системы ПФТА –  $H_2SO_4$  и ПБА –  $H_2SO_4$ , в зависимости от температуры и концентрации могут быть реализованы изотропное, ЖК и кристаллосольватное состояния и характер морфологии выделенного полимера определяется во многом фазовым состоянием исходного раствора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П.; Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние растворов. М.: Химия, 1977.
2. Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 233.
3. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 42.
4. Папков С. П., Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Андреева И. Н., Калмыкова В. Д., Вологина А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 658.
5. Бандурян С. И., Иовлева М. М., Иванова Н. А., Ханин З. С., Вологина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2300.
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. Волков Т. И., Фаршян Г. С., Баранов В. Г., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 1, с. 108.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
19.VII.1984

## STRUCTURIZATION IN THE POLYAMIDOBENZIMIDAZOL – SULFURIC ACID SYSTEM

Banduryan S. I., Iovleva M. M., Ivanova N. A., Naumov V. G.,  
Papkov S. P.

### Summary

The features of structurization in conditions of phase transformations in the polyamidobenzimidazol – sulfuric acid system have been studied using optical and electron microscopy and X-ray analysis methods. For various temperature-concentration conditions this system is shown to exist in isotropic, liquid-crystalline or crystalosolvate states. The initial state of the system and phase transformations proceeding during separation of the polymer affect its structurization and morphology.