

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 11

УДК 541(64+8):539.22

ПЕРЕХОД СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА В АНИЗОТРОПНОЕ СОСТОЯНИЕ

Соколова Т. С., Ефимова С. Г., Волохина А. В.,
Кудрявцев Г. И., Папков С. П.

Исследовано изменение вязкости и оптических свойств сернокислотных растворов поли-*n*-фенилентерефталамида в зависимости от концентрации, температуры и молекулярного веса полимера. Определены условия перехода этих растворов из изотропного в анизотропное состояние.

Термостойкие полимеры, к числу которых относится поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА), в последние годы получили большое развитие. Они являются жесткоцепочечными, трудно растворимыми и высокоплавкими соединениями. Температура плавления ПФТА лежит выше температуры интенсивного термического разложения, а его растворимость в органических растворителях очень мала. Универсальным растворителем как для ПФТА, так и для ряда других термостойких полимеров, является концентрированная серная кислота. В этом растворителе можно получать концентрированные прядильные растворы ПФТА, используемые для формования по мокрому методу термостойкого полиамидного волокна. В связи с этим представляет интерес изучение свойств концентрированных растворов ПФТА и в особенности их реологического поведения.

Предварительные исследования показали, что растворы ПФТА в определенных условиях переходят из изотропного состояния в анизотропное, подобно ранее описанным растворам поли-*n*-бензамида в диметилацетамиде [1].

В данной работе приводятся результаты исследования вязкости растворов ПФТА в серной кислоте как в области изотропного, так и анизотропного состояния в зависимости от напряжения сдвига τ , температуры, концентрации и молекулярного веса полимера. Одновременно были определены критические концентрации перехода раствора в анизотропное состояние, причем критерием для констатации этого перехода служили изменения оптических свойств системы (появление мутности, возникновение двойного лучепреломления и интерференционных окрасок) и скачкообразное изменение эффективной вязкости. Согласно Грею [2], Портеру и Джонсону [3], эти критерии используются для идентификации анизотропного (жидкокристаллического) состояния системы.

Экспериментальная часть

Образцы ПФТА были получены * низкотемпературной поликонденсацией в растворе [4]. Характеристическая вязкость исследованных образцов находилась в пределах 1,4—4,2 дл/г. Для приготовления растворов ПФТА была использована концентрированная серная кислота с концентрацией 96—99%. Вязкость растворов с кон-

* Синтез образцов ПФТА был проведен во ВНИИСС.

центрацией ниже 1% измеряли в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем. Для исследования концентрированных растворов применяли реовискозиметр Хеппера, пределы напряжения сдвига в котором приблизительно того же порядка, что и напряжения, возникающие при формировании волокна. Температурную зависимость вязкости изучали в интервале 10—50°, при более высокой температуре наблюдается заметная деструкция ПФТА в сернокислотном растворе.

Результаты и их обсуждение

Изотропные растворы. В области изотропных растворов их реологическое поведение в интервале $\tau=10^4-2 \cdot 10^5$ дин/см² сходно с поведением обычных растворов полимеров. Показатель n в уравнении $\dot{\gamma}=k\tau^n$ (где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига) не превышает 1,15—1,25. Из температурной зависимости вязкости получены следующие значения кажущейся энергии активации вязкого течения E_a для 4%-ных растворов полимера в 96%-ной H₂SO₄:

[η], дл/г	1,4	2,4	3,0	4,2
E_a , ккал/моль	7,5	8,2	9,0	9,7

Концентрационная зависимость эффективной вязкости может быть передана приближенным уравнением $\lg \eta = kc^{0.4}$ (рис. 1).

Таким образом, в той области концентраций полимера, где система изотропна, растворы ведут себя подобно растворам обычных полимеров умеренной концентрации. Можно лишь отметить, что абсолютные величины эффективной вязкости велики по сравнению с вязкостью растворов гибкоцепных полимеров.

Анизотропные растворы. Как уже было указано, наиболее эффективным растворителем для ПФТА является концентрированная серная кислота; растворимость полимера сильно возрастает при повышении концентрации кислоты. Так, полимер с [η]=4,2 при [H₂SO₄]=96% образует только 4%-ные растворы. Эти растворы изотропны. При повышении концентрации H₂SO₄ до 98—99% могут быть получены растворы с концентрацией 12—14%. Такие растворы имеют не только практическое значение как исходные более экономичные системы для формования волокон, но и демонстрируют интересное явление анизотропии. Переход из изотропного в анизотропное состояние и обратный

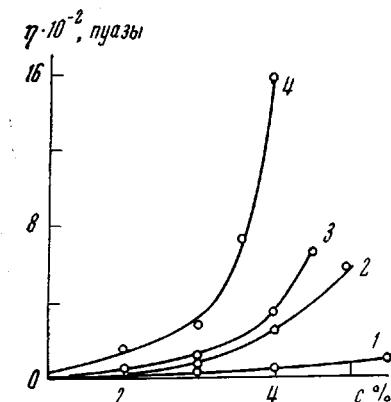


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости изотропных растворов ПФТА с различным молекулярным весом от концентрации полимера в растворе при [η]=1,4 (1), 2,4 (2), 3,0 (3), 4,2 (4); 20°; [H₂SO₄]=96,0%; $\tau=2 \cdot 10^4$ дин/см²

переход (эти переходы обратимы) наблюдается при концентрации полимера в пределах 9—12% (в зависимости от характеристической вязкости образца ПФТА и температуры). Анизотропные растворы характеризуются повышенной мутностью, двойным лучепреломлением, обнаруживаемым в скрещенных поляроидах под микроскопом, радужной окраской, наблюдаемой визуально даже в обычном свете («перламутровый блеск»), и резким изменением реологических свойств. Начальная ветвь (рис. 2, а) относится к области изотропного раствора и характеризуется довольно быстрым нарастанием вязкости. При концентрации выше ~8,5% для температуры 20° и выше ~9,5% — при 40° наблюдается резкое снижение вязкости, которая достигает при концентрации ~10,5 и ~13% соответственно минимума, отвечающего значениям вязкости изотропных растворов с концентрацией 4,5%. Далее следует новое быстрое нарастание вязкости (эта часть кривой изучена только для 20°). В пределах изменения концентра-

ции на 0,5–1% вязкость возрастает от ~1000 дпаз до столь высоких значений, что раствор оказывается практически нетекучим и обладает резко выраженной эластичностью.

Такое изменение вязкости растворов ПФТА качественно совпадает с поведением низкомолекулярных лиотропных жидкокристаллических систем, например смесей *n*-азоксианизола и фенантрена [5]. Резкое понижение вязкости при достижении критической концентрации перехода в анизотропное состояние можно, по-видимому, объяснить, исходя из теоретических представлений, высказанных Онзагером [6], Изихарой [7]

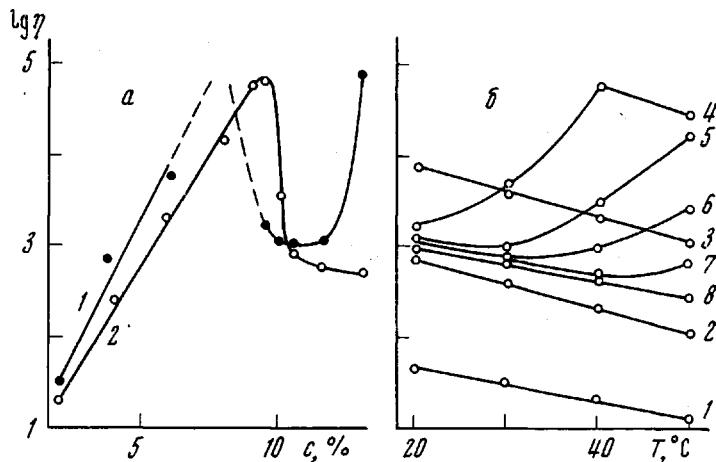


Рис. 2. Зависимость вязкости от концентрации (а) и температуры для растворов ПФТА (б); $[H_2SO_4]=99,0\%$; $\tau=2 \cdot 10^5$ дин/см 2 ; $[\eta]=3,1$:

а — T° , С: 1 — 20; 2 — 40; б — c , %: 1 — 2,0; 2 — 4,0; 3 — 6,0; 4 — 9,5; 5 — 10,0; 6 — 10,5; 7 — 11,6; 8 — 13,0

и Флори [8] о распаде на две фазы растворов жесткоцепных полимеров при повышенных концентрациях. Согласно этим представлениям, обе фазы не очень значительно различаются по составу. Одна из них — низкоконцентрированная — представляет собой изотропный раствор полимера, а другая — более концентрированная — характеризуется упорядоченным взаимным расположением молекул полимера. Если общая концентрация полимера в такой системе не очень значительно превышает критическую концентрацию, то образуется суспензия второй фазы в первой, обладающая подобно разбавленным суспензиям (эмulsionям) более низкой вязкостью, чем эквивалентный гомогенный раствор. При дальнейшем повышении концентрации объем второй концентрированной фазы становится значительным, и возникает непрерывная матрица этой фазы, в которую включены частицы первой фазы. Соответственно происходит резкое повышение эффективной вязкости системы. Эти предположения экспериментально подтверждаются наблюдениями за структурой анизотропных растворов различной концентрации в поляризационном микроскопе. При концентрации полимера, не очень значительно превышающей критическую, раствор отчетливо гетерогенный: светящиеся в скрещенных поляризаторах (двулучепреломляющие) области перемежаются с оптически непрозрачными (изотропными) областями. При повышении концентрации темное поле исчезает, и весь объект оказывается окрашенным в яркие интерференционные цвета.

Интересно отметить, что фазовое превращение в анизотропное состояние сопровождается значительным понижением кажущейся энергии активации вязкого течения E_a , как это видно из приведенных ниже данных для растворов ПФТА в 99%-ной серной кислоте ($\tau=2 \cdot 10^5$ дин/см 2 , $[\eta]=3,1$).

Концентрация раствора, %	2,0	4,0	6,0	11,6	13,0
E_k , ккал/моль	8,5	9,7	10,5	5,7	5,4

Концентрации 2–6% соответствуют изотропному раствору, концентрации 11,6–13,0 – анизотропному.

Как видно из рис. 2, б, для концентраций 2,0, 4,0 и 6,0% происходит понижение вязкости с ростом температуры. При концентрации 9,5% вязкость не снижается, а, наоборот, возрастает при повышении температуры вследствие перехода из анизотропного в изотропное состояние. Этот переход несколько растянут, что, вероятно, можно объяснить как полидисперсностью полимера, так и своеобразным сочетанием двух тенденций – повы-

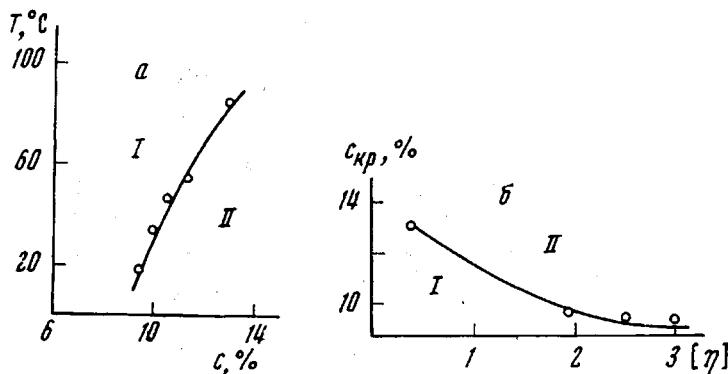


Рис. 3. Зависимость критической температуры от концентрации раствора ПФТА при $[\eta]=3,1$ (а) и его критической концентрации от молекулярного веса при 20° (б); $[H_2SO_4] = 99,0\%$: I – область изотропного и II – анизотропного растворов

шения вязкости из-за перехода в изотропное состояние и ее понижения вследствие усиления кинетической подвижности молекул. При $\sim 40^\circ$ начинает преобладать второй фактор и вязкость вновь снижается. Для растворов более высокой концентрации точка перегиба кривой смещается в сторону более высоких температур.

В более концентрированных растворах ($\sim 13\%$ и выше) в пределах исследованной области температур этот переход не достигается. В этом случае наблюдается падение вязкости анизотропного раствора при повышении температуры.

Эксперименты показали, что температуры перехода растворов ПФТА из изотропного в анизотропное состояние, определенные по реологическим характеристикам и по оптическим свойствам, достаточно близки между собой. Поэтому представлялось возможным проследить эти переходы путем наблюдения в поляризационном микроскопе с нагревательным столиком, не опасаясь заметного влияния высоких температур, как это имеет место при реологических исследованиях, требующих продолжительного времени. На рис. 3, а приведена полученная таким образом кривая изменения температуры перехода анизотропного раствора в зависимости от концентрации полимера (прямой и обратный переход совпадают с точностью до 5–10°). Эта кривая представляет собой часть фазовой диаграммы, предположительный общий вид которой был описан для аналога ПФТА – полип-бензамида в работе [1]. Критические точки перехода в анизотропное состояние должны зависеть, в соответствии с расчетами Флори [8], от молекулярного веса (степени асимметрии) полимера. Предварительные данные, подтверждающие это положение, приведены на рис. 3, б, где показано изменение концентрации в точке перехода в зависимости от характеристической вязкости образцов ПФТА.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
6 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, М. М. Иовлева, М. П. Милькова, Р. В. Антипова, С. С. Гоухберг, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Высокомолек. соед., Б15, 357, 1973.
2. G. W. Gray, Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, N. Y., 1962.
3. R. S. Porteg, J. F. Johnson, Reology, v. 4, N. Y., 1967, p. 317.
4. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов. Высокомолек. соед., А12, 2185, 1970.
5. E. Mc Laughlin, M. A. Shakespeare, A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc., 60, 25, 1964.
6. L. Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 627, 1949.
7. A. Isihara, J. Chem. Phys., 19, 1142, 1951.
8. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956.