

УДК 541(64+8):532.7

**ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПЕРЕХОДА РАСТВОРОВ  
ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ**

*В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, С. П. Папков,  
О. Н. Королькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина,  
О. Б. Семенов*

При рассмотрении характерного изменения вязкостных свойств в условиях перехода растворов поли-*n*-бензамида в жидкокристаллическое состояние найдены основные критерии такого перехода по шкалам концентрации, молекулярного веса и температуры. На основании экспериментальных данных предложено использовать при построении фазовой диаграммы изученной системы произведения концентрации на молекулярный вес полимера.

В проведенных ранее исследованиях [1–4] было показано, что растворы жесткоцепного поли-*n*-бензамида (ПБА) в диметилацетамиде (ДМА) и концентрированной серной кислоте могут переходить из изотропного в жидкокристаллическое состояние. Этот фазовый переход происходит при определенных сочетаниях критической концентрации  $c^*$  и температуры  $T^*$ , так что зависимость  $c^*(T^*)$  представляет собой участок фазовой диаграммы рассматриваемой системы, причем положение линии перехода зависит от молекулярного веса полимера. Как правило, для целей построения фазовой диаграммы используют непосредственное определение фазового состояния и линии перехода структурными методами, что не всегда может быть реализовано из-за методических трудностей. Однако в работах [1–3] было обнаружено, что указанный переход приводит к резко выраженному изменению физико-механических свойств растворов, прежде всего реологических. Это дает основание предложить вискозиметрический метод выбора критериев перехода полимерных растворов из изотропного в жидкокристаллическое состояние и использовать его для построения фазовой диаграммы исследуемой нами системы ПБА – ДМА. Исследованию этого вопроса посвящена данная статья.

#### Экспериментальная часть

Полимеры получали методом низкотемпературной поликонденсации в системе ДМА – хлористый литий при содержании последнего 3% от веса растворителя. Молекулярный вес ПБА регулировали применением DMA с различным содержанием воды. После нейтрализации, фильтрации и соответствующего разбавления эти растворы использовали для исследований. Молекулярные веса ПБА оценивали по  $[\eta]$  растворов DMA при 20° с использованием формулы [4]

$$[\eta] = 1,59 \cdot 10^{-8} \bar{M}^{1,35} \quad (1)$$

Заметим, что при выводе формулы значения средних молекулярных весов  $\bar{M}$  оценивали косвенным методом по  $c^*$  и известной степени анизодиаметрии макромолекул ПБА с помощью теоретических соображений, развитых Флори [5]. Поэтому для трех исследованных образцов  $\bar{M}_w$  были определены методом светорассеяния на нефелометре «Софика» (Франция).

Как видно из таблицы, значения  $\bar{M}$  и  $\bar{M}_w$  низкомолекулярных образцов очень хорошо совпадают. Что касается наиболее высокомолекулярного образца, то резкое расхождение  $\bar{M}$  и  $\bar{M}_w$  в этом случае может быть связано с эффектом ассоциации макромолекул даже в очень разбавленном растворе, что возможно для полимера с сильным межмолекулярным взаимодействием в плохом растворителе. Это реально наблюдалось [6] для других систем полимер – растворитель.

Вязкость растворов ПВА определяли с помощью ротационного вискоизиметра «Реотест-2», капиллярного «АКВ-2» и реовискосизметра Геппера. В последнем случае расчет вязкости вели по формулам, предложенным Никулиной и Владавцом [7]. Экспериментальные данные, полученные на различных приборах, совпадали с отклонениями, не выходящими за пределы возможных ошибок измерений.

### Результаты и их обсуждение

При низких скоростях сдвига в полимерных жидкокристаллических системах обнаруживается предел текучести [2], т. е. при уменьшении напряжения сдвига  $\tau$  происходит неограниченное возрастание вязкости.

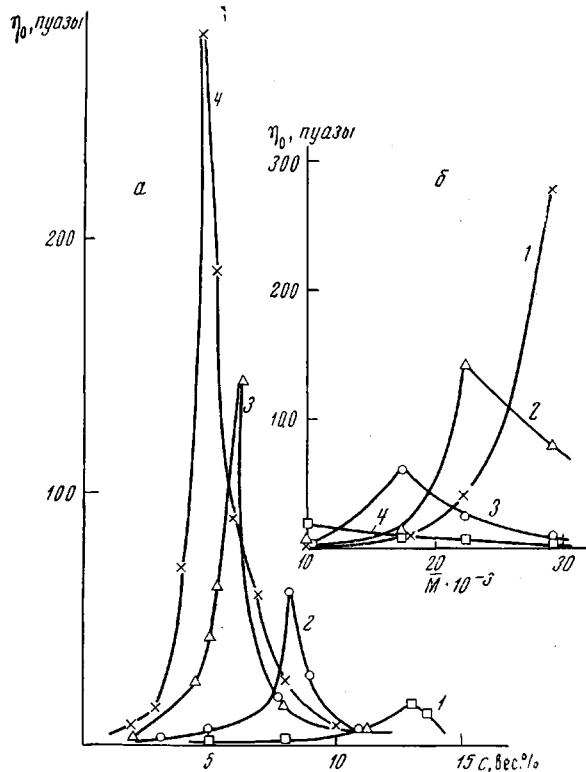


Рис. 1. Зависимость  $\eta_0$  растворов ПВА от концентрации  $c$  (а) и молекулярного веса (б)

а: цифры у кривых — номера образцов; б:  $c=5$  (1), 6,7 (2), 8,2 (3) и 13 вес. % (4)

С повышением напряжения течение анизотропных растворов подчиняется закономерностям, общим для обычных полимерных растворов: на кривой течения различаются участок, близкий к области ньютоновской вязкости  $\eta_0$ , структурная ветвь и начало перехода к течению с наименьшей ньютоновской вязкостью. В данной работе при рассмотрении концентрационных зависимостей вязкости использовали величины  $\eta_0$ , а в тех немногих случаях, когда область ньютоновского течения не удавалось достичь экспериментально, в расчет брали значения  $\eta_0$ , полученные экстраполяцией зависимостей  $\lg \eta$  от  $\tau$  к  $\tau=0$ . Этот формальный прием позволяет исключить область, близкую к пределу текучести.

Зависимость  $\eta_0$  от концентрации для исследованных растворов приведена на рис. 1, а. Для полимеров различного молекулярного веса зависимости  $\eta_0(c)$  аналогичны по форме: после резкого подъема  $\eta_0$  следует нисходящая ветвь, отвечающая уменьшению  $\eta_0$  с ростом концентрации. Величина вязкости в максимуме  $\eta_{\max}$  и ее положение на оси концентрации в сильной степени зависят от длины цепи полимера.

Ярко выраженный максимум вязкости позволяет рассматривать соответствующее значение концентрации как критическое, отвечающее фазовому переходу, причем значения  $c^*$  для полимеров разных молекулярных весов или при выборе различной температуры измерения легко определяются с достаточно высокой точностью (не хуже  $\pm 0,2\%$ ). Резкое снижение вязкости растворов по достижении критической концентрации объясняется переходом системы в жидкокристаллическое состояние, так как гидродинамическое сопротивление в потоке упорядоченных плоских агрегатов ниже, чем соответствующая величина для макромолекул, входящих в флуктуационную сетку зацеплений [3].

Величина  $c^*$  зависит от молекулярного веса полимера, так что для выбранной концентрации может быть найдено такое критическое значение молекулярного веса  $\bar{M}^*$ , которое отвечает переходу из изотропного в анизотропное состояние в изотермических условиях при данной концентрации. Положение здесь в сущности аналогично условиям достижения критических условий — концентрации или же молекулярного веса в эквицентрированных растворах, отвечающих образованию флуктуационной сетки зацеплений [8].

Значения  $\bar{M}^*$  могут быть выявлены при рассмотрении зависимости  $\eta_0$  от  $\bar{M}$  (при  $c=\text{const}$ ), показанной на рис. 1, б.

Как видно из рис. 1, б при  $c=5\%$  практически для всех молекулярных весов растворы изотропны. Это позволяет оценить масштаб влияния молекулярного веса на наибольшую ньютоновскую вязкость в растворах, сохраняющих структуру изотропной флуктуационной сетки. Для зависимости  $\lg \eta_0$  от  $\lg \bar{M}$  (рис. 2) характерно необычайно высокое значение тангенса угла наклона прямолинейного участка ( $\sim 8$ ), более чем в два раза превышающее величину  $\alpha$  в уравнении  $\eta_c = KM^\alpha$  для гибкоцепных полимерных систем ( $\sim 3,4$ ).

Концентрационная зависимость вязкости в области изотропных растворов ПБА, согласно [3], также описывается степенной функцией  $\eta_0 \sim c^\beta$ , где значение показателя  $\beta=5,3$ . Из работ [9–11] известно, что в большом числе случаев выполняется эмпирическое правило  $\alpha/\beta=a$ , где  $a$  — показатель степени в уравнении Марка — Хаувинка. Для рассматриваемых систем  $\alpha/\beta=1,51$ , что значительно выше обычных значений показателя  $a$  для растворов гибкоцепных полимеров, для которых  $0,5 \leq a \leq 1,0$ , но близко к типичным значениям  $a$  для жесткоцепных полимеров и, в частности, качественно согласуется с величиной  $a$ , используемой в формуле (1). Это служит косвенным подтверждением справедливости расчета среднего молекулярного веса ПБА по уравнению Флори [5].

Важным моментом обработки экспериментальных данных по вязкостным свойствам растворов ПБА является вопрос выбора определяющих параметров для приведения концентрационных зависимостей вязкости для различных полимеров к единой зависимости. Выбор метода может быть различным. Так, экспериментальные точки для образцов ПБА различного молекулярного веса удовлетворительно укладываются на общую кри-

Характеристики исследованных образцов

Образец, №	$[\eta]$ , дл/г	$\bar{M}$	$\bar{M}_w$
1	0,47	11 000	—
2	1,12	17 500	16 000
3	1,68	22 200	23 800
4	2,96	29 200	69 000

вую в координатах  $\eta_0/\eta_{\max} - c/c^*$  (рис. 3), т. е. в качестве определяющих параметров выступает значение  $c^*$  и отвечающее ей значение  $\eta_{\max}$ .

Вопрос о существовании и абсолютной величине  $\eta_{\max}$  не является столь простым, как кажется на первый взгляд. Можно было бы предположить, что при  $c^*$  происходит разрыв функции  $\eta_0=f(c)$  и измеряемые экспериментально значения  $\eta_{\max}$  в области  $c^*$  (при измерении  $\eta_0$  с шагом изменения  $c$  через 1%) не отвечают истинной величине вязкости в момент образования жидкокристаллической фазы. Однако правомерность определения  $\eta_{\max}$  по точке пересечения восходящей и нисходящей ветвей зависимости  $\eta_0=f(c)$  в лог-

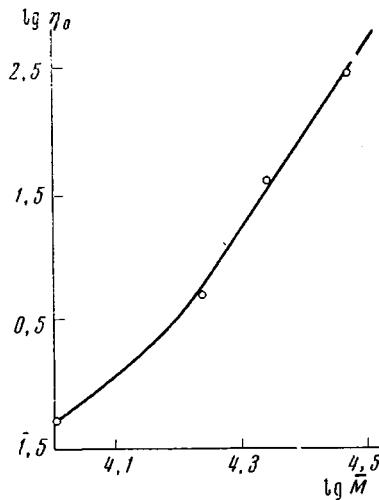


Рис. 2

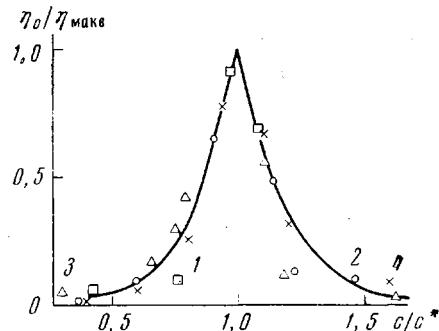


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\eta_0$  5%-ного растворов ПБА от молекулярного веса

Рис. 3. Обобщенная концентрационная зависимость вязкости растворов ПБА (нормирование по критической концентрации и отвечающей ей вязкости). Здесь и на рис. 5 цифры у точек – номера образцов

рифмических масштабах, а также экспериментальные определения вязкости в области  $c^*$  с шагом по концентрации 0,2% позволяют надежно определить конкретные значения  $\eta_{\max}$  и, следовательно, использовать их в качестве нормирующего параметра по шкале вязкости.

Выбор величин  $c^*$  и  $\eta_{\max}$  в качестве определяющих параметров требует рассмотрения их зависимостей от молекулярного веса полимеров. Аналитическая функция  $\eta_{\max}(\bar{M})$  (рис. 4, a) удовлетворительно описывается выражением  $\eta_{\max}=1,82 \cdot 10^{-12} \cdot \bar{M}^{3,2}$ , причем обращает на себя внимание близость значения показателя степени в этой зависимости к универсальному значению 3,4 [8]. По-видимому, это может быть связано с тем, что растворы ПБА разного молекулярного веса в точке фазового перехода (при  $c^*$ ) находятся в соответственных или эквивалентных состояниях. Это и приводит к тому, что их вязкости изменяются в зависимости от молекулярного веса так же, как вязкости эквивалентных растворов гибкоцепных полимеров, которые также могут рассматриваться как находящиеся в соответственных состояниях.

Вместо  $c^*$  для приведения значений вязкости эквивалентных растворов ПБА может использоваться величина  $\bar{M}^*$ , т. е. обобщенные зависимости вязкости могут быть представлены как в координатах  $\eta/\eta_{\max}-c/c^*$ , так и  $\eta/\eta_{\max}-\bar{M}/\bar{M}^*$ , что вполне естественно в силу следующей из рис. 1 эквивалентности рассмотрения зависимости  $\eta_0$  либо от  $c$  (при  $\bar{M}=\text{const}$ ), либо от  $\bar{M}$  (при  $c=\text{const}$ ). Поэтому вязкостные свойства растворов ПБА определяются его удаленностью от критических точек  $c^*$  или  $\bar{M}^*$ , которым соответствует  $\eta_{\max}$ .

При рассмотрении концентрационной зависимости  $\eta_0$  в качестве безразмерного аргумента часто используется произведение  $c[\eta]$ , являющееся

мерой объемного заполнения раствора полимером [9–11]. Однако для растворов ПБА использование такого аргумента оказывается невозможным, так как для точек перехода не соблюдается условие  $c^*[\eta]=\text{const}$ . Но линейной оказывается функция  $c^*=f(\bar{M}^{-1})$  (рис. 4, б), следовательно в качестве обобщенного аргумента для приведения может использоваться величина  $c\bar{M}$  (при  $T=\text{const}$ ), что подтверждает рис. 5. Значение произведения  $(c\bar{M})^*$  в точке фазового перехода равно  $\sim 1,3 \cdot 10^5$ . Это позволяет обобщить следующий из рис. 1 вывод о том, что для растворов ПБА требуется

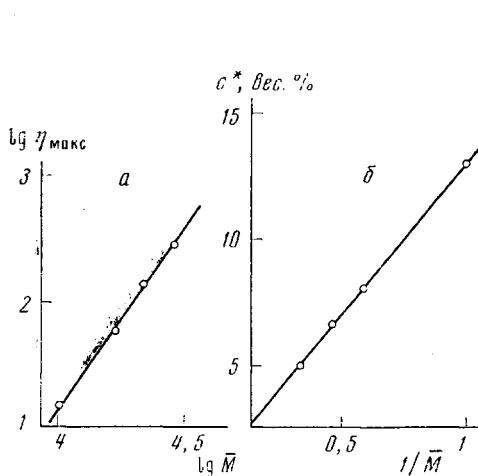


Рис. 4.

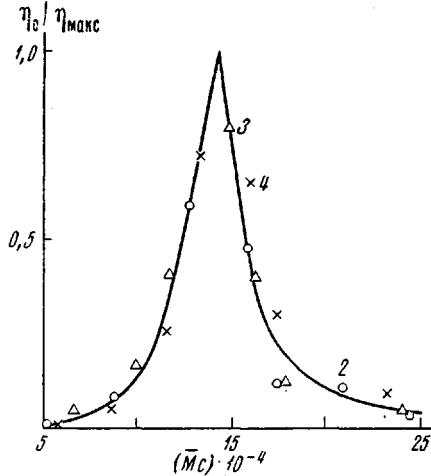


Рис. 5

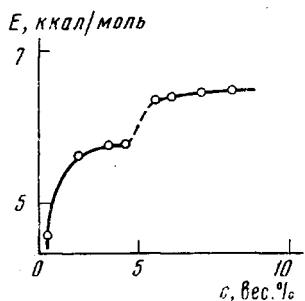


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость  $\eta_{\max}$  от молекулярного веса полимеров при  $c=c^*$  (а) и  $c^*$  от  $1/\bar{M}$  (б)

Рис. 5. Обобщенная зависимость вязкости растворов ПБА от концентрации и молекулярного веса полимера

Рис. 6. Изменение  $E$  в зависимости от концентрации раствора ( $\bar{M}=29200$ )

бованием, необходимым для существования жидкокристаллической фазы, является выполнение неравенства  $c\bar{M} > (c\bar{M})^* = 1,3 \cdot 10^5$  или соответственно для концентрации, выраженной в объемных долях  $\phi$ ,  $\phi\bar{M} > (\phi\bar{M})^* \approx 900$ .

Исходное уравнение Флори, связывающее критическую концентрацию перехода со степенью анизодиаметрии макромолекулы  $P$ , записывается следующим образом:

$$\varphi^* = \frac{8}{P} \left(1 - \frac{2}{P}\right) \quad (2)$$

Учитывая [4], что  $P=0.96 \cdot \bar{M}/119$  (0.96 и 119 – степень анизодиаметрии и массовый вес мономерного звена ПБА соответственно) преобразуем уравнение (2) к виду

$$\varphi^* \simeq \frac{992}{\bar{M}} \left(1 - \frac{248}{\bar{M}}\right) \quad (3)$$

При значительной степени анизодиаметрии макромолекулы, которая, как мы видели, в пределах полимеромологического ряда пропорциональна  $\bar{M}$ , выражение в скобках мало отличается от единицы и, следовательно, должно выполняться условие  $\varphi^*\bar{M} \approx 992$ , что и наблюдалось нами экспериментально.

Приведенное выше конкретное значение  $(c\bar{M})^*$  относится к  $20^\circ$  и должно несколько изменяться в зависимости от температуры. Этот вопрос является ключевым при построении фазовой диаграммы изученной системы, и его рассмотрение неизбежно включает анализ температурной зависимости вязкости, так как по аналогии с низкомолекулярными жидкокристаллическими системами [12] положение  $c^*$  или  $(c\bar{M})^*$  по температурной шкале оценивали по максимуму функции  $\eta_0(T)$ . В работе [3] уже приводился пример аномального изменения вязкости в области  $c^*$ , а именно, ее резкий рост по мере приближения к температуре перехода системы из анизотропного в изотропное состояние и достижение максимума непосредственно в точке  $T^*$ . Характерно происходящее при этом изменение энергии активации вязкого течения  $E$  (рис. 6). Если в интервале составов, отвечающих изотропным системам,  $E$  растворов, измеренная в диапазоне  $10-100^\circ$ , как и для других полимерных растворов, возрастает с увеличением концентрации, то при приближении к  $c^*$  темп роста  $E$  замедляется, а непосредственно в точке  $c^*$  наблюдается разрыв функции  $E=f(c)$ . Оценка  $E$  при  $c=c^*$  некорректна из-за нелинейности зависимости  $\ln \eta_0$  от  $1/T$ . При превышении  $c^*E$  вновь начинает возрастать с концентрацией.

Что же касается непосредственного определения линии  $T^*(c\bar{M})^*$ , то нам удалось показать, что если при  $(c\bar{M})^*=1,3 \cdot 10^5$   $T^*\approx 20^\circ$ , то при  $(c\bar{M})^*=1,43 \cdot 10^5$   $T^*\approx 130^\circ$ , а при  $(c\bar{M})^*\geq 1,5 \cdot 10^5$  точка  $T^*$  лежит выше температуры кипения растворителя ( $165,5^\circ$  при атмосферном давлении).

Эти результаты очень близки к соответствующим закономерностям, полученным в работе [13] при построении фазовой диаграммы системы образец ПБА – ДМА. Поэтому можно предложить построение обобщенной диаграммы фазового состояния с использованием в качестве аргумента не состава системы полимер – растворитель, как это было сделано в [13], а произведения  $c\bar{M}$ , так как переходы в системе ПБА – ДМА зависят не только от состава, но и от длины цепи ПБА.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Кудрявцеву Г. И. за интерес к работе и ее обсуждение.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
30 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., **B13**, 707, 1971.
2. С. П. Папков, В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Л. И. Гудим, Высокомолек. соед., **B14**, 244, 1972.
3. В. Г. Куличихин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, С. П. Папков, Г. И. Кудрявцев, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., **B15**, 256, 1973.
4. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., **B15**, 757, 1973.
5. R. J. Flory, Proc. Roy. Soc., **A234**, 73, 1956.
6. B. E. Drevall, A. Я. Малкин, A. A. Tagor, G. B. Vinogradov, Europ. Polymer J., **9**, 85, 1973.
7. T. Ф. Никулина, И. Н. Влодавец, Коллоидн. ж., **33**, 424, 1971.
8. G. C. Berry, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., **5**, 261, 1968.
9. R. Simha, L. Utracki, J. Polymer Sci., **5**, A-2, 853, 1967.
10. S. Onogi, J. Polymer Sci., **C15**, 381, 1966; **5**, A-2, 899, 1967.
11. А. Я. Малкин, В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, Механика полимеров, 1972, 4.
12. R. S. Porter, J. F. Johnson, Rheology, ed. F. Eirich, v. IV, 1969.
13. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, Р. В. Антипова, С. С. Гоухберг, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Высокомолек. соед., **B15**, 357, 1973.