

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 3

УДК 532(135+77):541.64

ТЕЧЕНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА

*B. Г. Куличихин, Н. В. Васильева, Л. Д. Серова,
B. A. Платонов, Л. П. Милькова, И. Н. Андреева,
A. B. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков*

Исследованы вязкостные свойства растворов поли-*n*-фенилентерефталамида в концентрированной серной кислоте. При определенных сочетаниях концентрации и температуры эта система существует либо в анизотропном твердом, либо в анизотропном жидким, либо изотропном жидким состояниях. Использование совокупности реологических и структурных методов позволило оценить границы существования фаз. Анализ вязкостных характеристик растворов в изо- и анизотропном состояниях привел к разработке качественного механизма течения жидкокристаллических полимерных систем, включающего разделение анизотропной матрицы на агрегаты течения с последующим необратимым перемещением их в потоке.

Ранее был опубликован ряд работ [1—5], касающихся особенностей изменения реологических свойств растворов поли-*n*-бензамида (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) при переходе их в жидкокристаллическое состояние. Как правило, эти работы имели структурную направленность и реологические характеристики использовали для оценки строения таких систем. Отмеченная особенность обусловлена тем обстоятельством, что вязкостные свойства растворов указанных полимеров оказываются чрезвычайно чувствительными к переходу в анизотропное состояние как по шкале концентраций *c*, так и по шкале температур *T*, что позволяет использовать их для непосредственной оценки границ областей фазовой диаграммы. Однако до сих пор не совсем ясен сам механизм течения анизотропных растворов, в частности, те структурные изменения, которые претерпевает жидкокристаллическая матрица в процессе деформирования. Углублению представлений о такого рода изменениях и развитию традиционного направления о применении реологических характеристик для оценки границ существования фаз и посвящено настоящее сообщение.

Исследовали растворы образца ПФТА с $[\eta]=2,2 \text{ дл/г}$ в 99,2% H_2SO_4 . Полимер был получен во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетических смол (г. Владимир) методом низкотемпературной поликонденсации в растворе с применением в качестве исходного продукта хлоргидрата *n*-фенилендиамина. Интервал концентраций растворов спфта = 0,25—20%.

Для измерения вязкости η использовали ротационный вискозиметр Реотест-2 с набором рабочих узлов типа «цилиндр — цилиндр», изготовленных из кислотостойкой стали ЭИ-943. В общем случае кривые течения были получены в диапазоне напряжений сдвига $\tau=10^2-10^4 \text{ дин/см}^2$ при температурах 10—130°. Индивидуальность фаз контролировали рентгенографическим методом. Рентгенограммы были сняты на $\text{CuK}\alpha$ -излучении в камере с плоской пленкой. Образец помещали в стальную кювету со слюдяными окнами, снабженную термостатирующей приставкой. В некоторых случаях переходы в исследованных растворах изучали с применением ДТА (дифференциальной термической анализа) фирмы «МОМ».

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые течения 9%-ного раствора ПФТА при различных температурах. В исследуемом интервале напряжений сдвига данный раствор является ньютоновской жидкостью. Исключение составляют лишь область низких τ при 10° , где вязкость анизотропного раствора имеет тенденцию к неограниченному увеличению (обсуждение см. ниже), и область температур, непосредственно примыкающая к температуре перехода из анизотропного в изотропное состояние T^* . Следует отметить, что этот переход растянут по шкале температур, и если за T^* принимать температуру полной аморфизации системы, то накопление

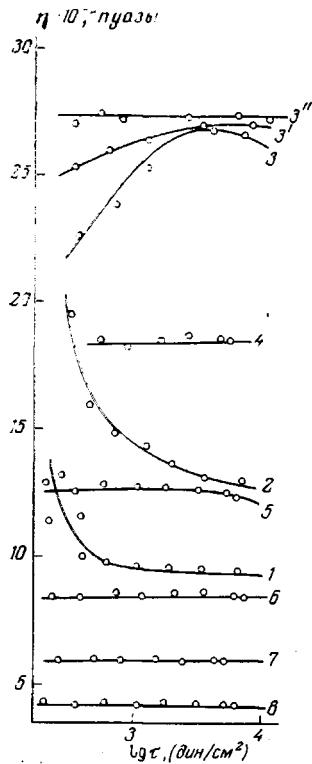


Рис. 1

Рис. 1. Участки кривых течения 9%-ного раствора ПФТА в H_2SO_4 ; $T^\circ C$: 10 (1), 20 (2), 30 (3, 3', 3''), 40 (4), 50 (5), 60 (6), 70 (7) и 80 (8). (Кривые 3' и 3'' получены при последовательных измерениях вязкости с интервалом 15 мин.)

Рис. 2. Зависимость вязкости от температуры (в аррениусовых координатах) для растворов ПФТА различных концентраций (цифры у кривых — концентрация ПФТА, %)

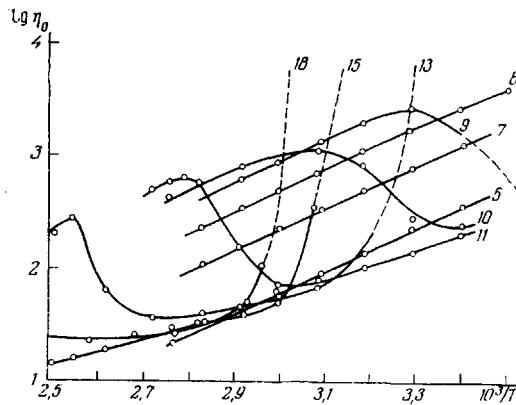


Рис. 2

изотропной фазы начинается при $T^{**}=T^*-(20-40)^\circ$. При этой температуре наблюдается увеличение вязкости, которая при T^* достигает максимума, а при $T>T^*$ обычным образом снижается с повышением температуры. Для 9%-ного раствора $T^*=30$, а $T^{**}=10^\circ$. Как видно из рис. 1, при 20° раствор проявляет отчетливую аномалию вязкости, а при 30° вязкость может даже возрастать с увеличением напряжения сдвига. Для объяснения полученных закономерностей воспользуемся гипотезой, выдвинутой ранее при изучении свойств анизотропных растворов ПБА [4]. Коротко она заключается в следующем. Специфику реологического поведения таких систем определяет существование двух различных кинетических единиц течения: макромолекул (изотропная фаза) и жидкокристаллических образований (анизотропная фаза). При концентрациях выше критической c^* и температурах ниже критической T^* происходит переход от «обычного» течения полимеров с необратимым перемещением друг относительно друга центров тяжести отдельных макромолекул к течению, обусловленному смещением агрегатов (скоплений) ориентированных цепей. Если в первом случае приходится затрачивать значительную энергию для частичного разрушения сетки зацеплений и последующего перемещения и ориентации в потоке

участков цепей, превышающих величину кинетического сегмента течения, то во втором остается только задача ориентации структурных элементов в направлении течения (при отсутствии непрерывной анизотропной матрицы), либо «дробления» матрицы с последующей ориентацией участков (в ее присутствии). Предполагается, что внутреннее трение, а следовательно, и диссипативно затрачиваемая часть энергии, подведенной извне, при наличии жидкокристаллических образований оказывается ниже, благодаря чему меньше как собственно вязкость, так и ее структурная составляющая.

Для растворов низкомолекулярного ПФТА неньютоновское поведение в области T^* , по-видимому, объясняется чрезвычайно неоднородной структурой раствора, в котором при этих условиях могут присутствовать близ-

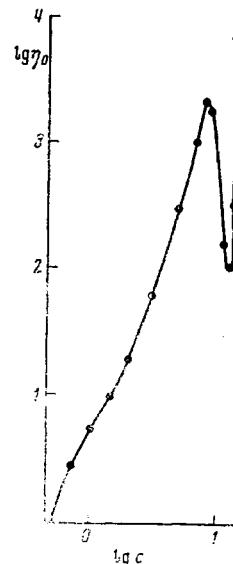


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость вязкости (пузы) растворов ПФТА от концентрации полимера (вес.%) при 20° . Стрелкой указана область твердого состояния

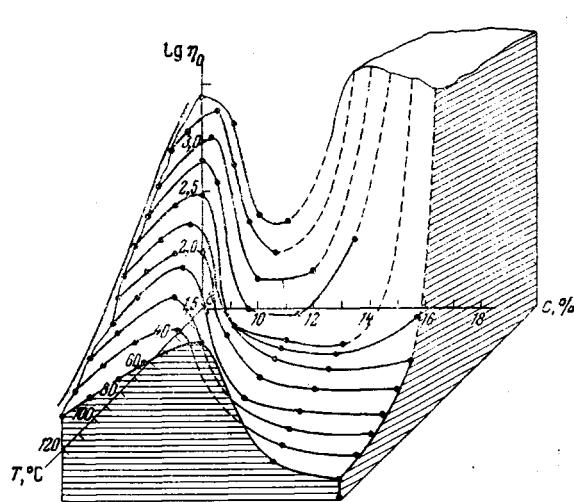


Рис. 4

Рис. 4. Обобщенная зависимость вязкости (пузы) от концентрации раствора и температуры

кие доли межмолекулярных и межагрегатных взаимодействий (область инверсии фаз [5]). Что касается «псевдодилатантности» при 30° , то это явление связано с растянутой кинетикой перехода в изотропное состояние. Об этом свидетельствует тот факт, что при последующих измерениях вязкости (с интервалом 15 мин.) при 30° (кривые $3'$ и $3''$ рис. 1) вязкость возрастает, а кривая $\eta=f(\tau)$ становится более пологой. Ориентировочно продолжительность такого перехода составляет 60 мин. При температурах ниже и выше 30° эффект возрастания вязкости с ростом напряжения не проявляется.

Для анализа изменения температурного коэффициента наибольшей ньютоновской вязкости по шкале концентраций рассмотрим рис. 2. Из представленных на нем данных видно, что до концентрации 8% исследованные системы не претерпевают каких-либо изменений в интервале температур $20-100^\circ$ (зависимости $\lg \eta=f(1/T)$ линейны). Аномальное поведение начинается с концентрации 9% и проявляется существованием максимума η по шкале температур. Высококонцентрированные растворы ($c>13\%$) при низких температурах — твердые тела. При нагревании образца до характерной температуры $T=T^{**}$ растворы из анизотропного

твердого состояния переходят в жидкокристаллическое, причем значения T^{***} и температурный интервал существования жидкокристаллического состояния возрастают с увеличением концентрации.

Строго говоря, зависимости $\lg \eta_0 - 1/T$ для анизотропных жидких растворов нелинейны, однако, если их аппроксимировать прямыми, то получается единая зависимость вязкости от температуры. Термин «единая» означает не только постоянство теплоты активации течения ($\sim 5,5$ ккал/моль), но и одинаковые значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для жидкокристаллических растворов различных концентраций. Это свидетельствует о постоянстве кинетической единицы течения в этих условиях (линейная область вдали от температур переходов).

При $T > T^*$ температурные зависимости вязкости изотропных растворов тоже подчиняются экспоненциальному уравнению (энергия активации течения мало изменяется с концентрацией и близка к 8,5—9,0 ккал/моль). Вязкость в этой температурной области растет с концентрацией в соответствии с формулой $\eta_0 \sim c^\beta$. Для оценки значения β рассмотрим зависимость вязкости от концентрации при 20° (рис. 3). Как видно из этого рисунка, при $c < c^* = 9\%$ зависимость $\eta = f(c)$ близка по форме соответствующим закономерностям для обычных полимерных растворов. Особенностью приведенной зависимости является низкое значение показателя степенной функции β ($\sim 3,5$). Поскольку для растворов гибкоцепных полимеров $\beta = 5,0 - 6,0$, то естественно предположить, что значение β имеет тенденцию к снижению по мере увеличения жесткости цепи. Это хорошо видно из

Параметры A и β для некоторых систем полимер — растворитель

Система	A, A	β	Литера- тура	Примечание
ПАН — ДМФА Ксантогенат целлюлозы — щелочь	31,7 ~ 200	5,7 5,0	[7, 8] [9]	Значение A оценено по аналогии с другими производными целлюлозы
ПБА — H_2SO_4 ПФТА — H_2SO_4	~ 400 —	$\sim 4,0$ $\sim 3,5$	[10] —	—

представленной таблицы, где сопоставлены значения β и сегмента Куна A для ряда полимеров. Таблица составлена по данным авторов для растворов некоторых волокнообразующих полимеров. Значения A (за исключением ПБА) были взяты из справочника [7].

Приведенные в таблице данные наряду с известным разбросом значений A и β свидетельствуют о существовании между этими величинами парной корреляции. Физической причиной такой взаимосвязи может быть справедливость уравнения $\eta_0 \sim (c[\eta])^\beta$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, $c[\eta]$ — объем, занимаемый полимером в растворе. Поскольку $[\eta] = KM^\alpha$, то $\eta_0 \sim c^\beta M^{\alpha\beta}$. Для гибкоцепных полимеров $\alpha\beta = \alpha = 3,4$. Для предельно жесткоцепных полимеров экспонента в уравнении Марка — Хаувинка $\alpha > 1,5$. Получение такой величины формально требует, чтобы значение показателя α в формуле $\eta_0 \sim M^\alpha$ было более чем в 1,5 раза выше β (поскольку $\alpha = \alpha/\beta$). Для жесткоцепных полимеров α не является универсальной величиной и, например, для растворов ПБА в ДМАА $\alpha = 8$ [3, 4]. Наряду с увеличением α происходит и снижение β , следствием чего является рост их отношения с повышением жесткости полимерной цепи. Вопрос об относительном вкладе этих эффектов, т. е. более подробное рассмотрение взаимосвязи между α , β , a и термодинамическими критериями жесткости полимерной цепи выходит за рамки настоящей работы.

Другой особенностью графика на рис. 3 является «затвердевание» растворов при $c > (c^* + 4\%)$ и $T < T^{**}$. Причиной такого поведения системы не является кристаллизация, так как тепловой эффект перехода из твердого состояния в текущее очень мал ($\sim 3 \text{ кал/г}$). Поскольку переход из анизотропного твердого в жидкокристаллическое состояние сопровождается изменением энталпии системы, а рентгенограммы свидетельствуют о резком увеличении четкости рефлекса, характерного для жидкокристаллических растворов ПФТА, указанный переход следует отнести к полиморфному переходу в анизотропной матрице. Это указывает на существование в системе ПФТА — H_2SO_4 по крайней мере двух различных модификаций

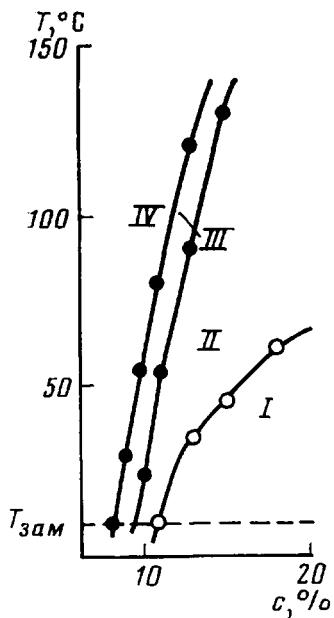


Рис. 5

Рис. 5. Участок фазовой диаграммы системы ПФТА — H_2SO_4 (объяснение в тексте)

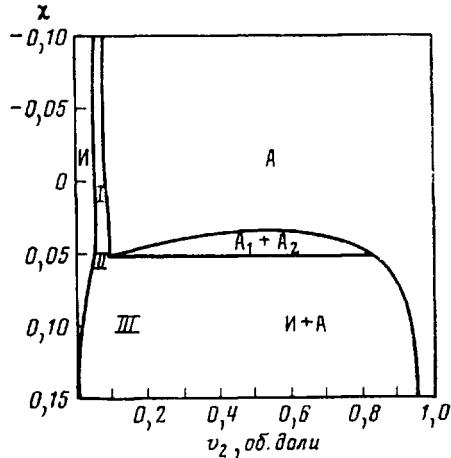


Рис. 6

Рис. 6. Теоретическая фазовая диаграмма для суспензии палочкообразных частиц по [11]. И — изотропная, А — анизотропная области (остальные пояснения в тексте)

в области составов, отвечающих жидкокристаллическому состоянию. Ранее полимезоморфизм в жидкокристаллических растворах поли- γ -бензил-L-глутамата наблюдали Френкель с сотр. [6].

Обобщенная зависимость вязкости от температуры и концентрации может быть представлена в виде трехмерной диаграммы η — c — T (рис. 4). Из диаграммы отчетливо видны направление «хребта», отвечающего максимуму вязкости, а следовательно, и переходу из анизотропное состояния, область твердого состояния, а также «плато», наиболее удобное для технологической переработки этих растворов, поскольку заведомо жидкокристаллические растворы имеют здесь самую низкую вязкость. Минимальные значения концентрации и температуры, отвечающие выходу на это «плато»: $c \approx 14\%$, $T \approx 80^\circ$.

Рассмотренная выше зависимость позволяет перейти непосредственно к оценке границ существования фаз в растворах ПФТА, т. е. к диаграмме состояния данной системы. Общий вид участка фазовой диаграммы, построенной по вискозиметрическим данным, показан на рис. 5. Область I отвечает твердое анизотропное состояние высококонцентрированных растворов ПФТА при низких температурах, в области II растворы ПФТА пред-

ставляют собой текучие кристаллы, причем переход III в изотропное состояние IV растянут по оси концентраций. Причиной этого может быть полидисперсность, присущая высокомолекулярным соединениям. Предполагается, что в области III происходит обращение фаз, т. е. анизотропная матрица с повышением температуры сменяется изотропной, что сопровождается резким изменением реологических свойств (появление существенной аномалии вязкости). Положение линий перехода, оцененных по вискозиметрическим критериям, хорошо согласуется с поляризационно-оптическими наблюдениями.

Согласно Флори [11], диаграмма состояния для суспензий палочкообразных частиц состоит из трех участков (рис. 6): узкой области сосуществования изо- и анизотропной фаз (параметр взаимодействия полимер — растворитель χ близок к нулю или отрицателен) (участок I), переходной области, где анизотропная фаза быстро обогащается, а изотропная обедняется полимером (II), и участка, где практически чистый растворитель находится в равновесии с высококонцентрированным анизотропным раствором (III). Бинодальный характер линии границы раздела фаз в области II предполагает возможность существования равновесия между двумя анизотропными фазами разного состава. Анализ теоретических и экспериментальных фазовых диаграмм на примере растворов поли- γ -бензил-*L*-глутамата проведен в работе [12]. Результаты анализа практически полностью подтверждают справедливость теоретических предпосылок Флори, в частности и в той части, где основная роль в возможности образования полимерных жидкокристаллических растворов отводится энтропийному фактору, т. е. степени анизодиаметрии макромолекул. Некоторые расхождения касаются лишь узкой области сосуществования фаз I, наклон которой в реальном случае зависит от ММР полимера и отличия формы α -спиральных макромолекул полипептида — от формы жесткого стержня.

Проведенные ранее [13] исследования поверхностного натяжения растворов ПБА также показали, что и в случае жесткоцепных ароматических полиамидов переход от изотропного к полностью анизотропному состоянию происходит в узкой области концентраций, причем соотношение содержания полимера в существующих фазах близко к предсказываемому Флори ($\sim 1,60$). Детальное рассмотрение фазовой диаграммы системы ПФТА — H_2SO_4 (рис. 5) позволяет предположить ее аналогичность с левой частью теоретической фазовой диаграммы (рис. 6). К сожалению, трудности приготовления высококонцентрированных растворов ПФТА, а также узкий температурный интервал между точкой замерзания серной кислоты ($\sim 10^\circ$) и температурой интенсивного термического разложения ПФТА в сернокислотном растворе ($\sim 120^\circ$ в условиях эксперимента) не позволяет расширить приводимый участок по шкалам концентрации и температуры. К тому же, если допустить, что в области I (здесь и далее рис. 5) существуют две жидкокристаллические фазы*, практически твердое состояние систем не позволяет определить их состав. Поэтому в настоящий момент мы можем говорить только о качественном совпадении фазовых диаграмм растворов ПБА и ПФТА с теоретической и экспериментально-определенной для случая поли- γ -бензил-*L*-глутамата.

Тем не менее, можно утверждать, что эксперименты по измерению вязкости выполнялись как в области полностью изо- (IV) и анизотропных растворов (II), так и на переходном участке (III). С точки зрения механизма течения анизотропных растворов наиболее интересны области II и III. Существующие здесь домены (микрообъемы с одинаковой преимущественной ориентацией больших осей макромолекул, расположенных параллельно), по-видимому, являются кинетическими образованиями, т. е. их размер зависит от термической и механической [14] истории, глубины прошедших в растворе релаксационных процессов [6], а также воздействия

* Возможно также образование кристаллосольватов ПФТА с H_2SO_4 .

энергетических полей [15]. В принципе, можно достигнуть одинаковой ориентации длинных осей практически всех макромолекул, что должно сопровождаться исчезновением дисциплиний и превращением экспериментального объема раствора в один домен [15]. Воздействие деформации сдвига неизбежно должно вызывать разрушение (дробление) анизотропной матрицы с разделением ее на элементы (домены) течения. Энергетику данного процесса можно оценить, воспользовавшись представлениями о пределе текучести τ_t пластичных систем. Ранее было показано [1], что анизотропные растворы ПВА обладают сравнительно низким пределом текучести ($\tau_t < 10 \text{ дин}/\text{см}^2$), причем он связывался с разрушением трехмерных физических связей между жидкокристаллическими агрегатами. Сейчас мы можем более определенно говорить как о прочности объемной жидкокристаллической матрицы, которую необходимо преодолеть, чтобы разделить ее на элементы течения. Как видно из рис. 1, где приведены кривые течения 9%-ных растворов ПФТА, при 10° (раствор анизотропен) в области низких напряжений наблюдается участок неограниченного увеличения вязкости. По-видимому, этот эффект также можно трактовать как предел текучести, причем величина его на порядок выше, чем в случае ПВА, и приближается к $100 \text{ дин}/\text{см}^2$. При повышении τ_t течение определяется внутренним трением между агрегатами (поскольку ориентация молекул внутри них сохраняется), которое, судя по значениям теплоты активации течения, на 30—40% ниже по сравнению с соответствующей характеристикой изотропных растворов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
28 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Л. И. Гудим, Высокомолек. соед., Б14, 244, 1972.
2. В. Г. Куличихин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, С. П. Папков, Г. И. Кудрявцев, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., Б15, 256, 1973.
3. В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, С. П. Папков, В. Д. Калмыкова и др., Высокомолек. соед., А16, 169, 1974.
4. S. P. Papkov, V. G. Kulichikhin, V. D. Kalmykova, A. Ya. Malkin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1753, 1974.
5. Т. С. Соколова, С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А15, 2501, 1973.
6. Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, С. Я. Френкель, Мол. биол., 2, 29, 1966.
7. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 412.
8. В. Г. Куличихин, В. А. Дмитриев, М. А. Жаркова, Т. М. Сорина, А. М. Журавлева, Химич. волокна, 1973, № 1, 13.
9. В. Г. Куличихин, Е. Б. Костикова, Д. П. Оленин, Химич. волокна, 1972, № 2, 29.
10. Г. Е. Прозорова, А. В. Павлов, М. М. Иовлеева, Р. В. Антипов, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б18, 111, 1976.
11. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956.
12. W. G. Miller, C. C. Wu, E. L. Wee, G. L. Santee, J. H. Rai, K. G. Goebel, Pure and Appl. Chem., 38, 37, 1974.
13. А. А. Панфилова, В. А. Платонов, В. Г. Куличихин, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Коллоидн. ж., 37, 210, 1975.
14. В. А. Платонов, О. А. Ханчик, Т. А. Белоусова, В. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., Б17, 726, 1975.
15. А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникович, А. В. Грибанов, С. П. Папков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б15, 645, 1973.