

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1978

УДК 541.64:536.7:532.77

ПЕРЕХОДЫ В АНИЗОТРОПНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА

**Куличихин В. Г., Платонов В. А., Коган Е. Г.,
Милькова Л. П., Андреева И. Н., Лукашева Н. В.,
Волохина А. В., Папков С. П.**

С использованием методов рентгенографии, ДТА, пенетрометрии, вискозиметрии и поляризационной микроскопии изучены переходы в сернокислотных растворах поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) различной молекулярной массы M . На основании этих данных построен участок диаграммы состояния системы, содержащий три фазы: изотропную, анизотропную жидкую и анизотропную твердую с существованием зон перехода между ними. Использование приведенного концентрационного фактора Mc (c — концентрация) позволило совместить границы перехода из изотропного в анизотропное жидкое состояние для образцов ПФТА различной M . В области анизотропных твердых составов образуются кристаллосольваты ПФТА с H_2SO_4 , чем и объясняется исключение этого перехода из схемы жидкокристаллического равновесия. Предполагается, что наблюдаемая цепь переходов кристаллосольват — жидкий кристалл — изотропная жидкость (по температурной шкале) может быть общей для полимеров, образующих лиотропные жидкые кристаллы.

Поскольку физико-механические свойства волокон (пленок), полученных из анизотропных растворов жесткоцепных полимеров, непосредственно связаны с содержанием в них жидкокристаллической фазы [1], то оценка положения границ диаграммы состояния и расшифровка структуры индивидуальных фаз представляет практический интерес. Первые работы в этой области на примере растворов синтетических полипептидов выполнены Робинсоном [2]. Полученный им участок диаграммы состояния в координатах температура T — концентрация полимера с содержал две фазы (изотропную и анизотропную) с наличием узкой переходной области смеси указанных фаз. Флори [3] практически одновременно с Робинсоном была теоретически предсказана возможность перехода растворов жесткоцепных полимеров в жидкокристаллическое состояние, причем форма теоретической фазовой диаграммы практически совпадала с определенной экспериментально.

Более поздние исследования Миллера с соавторами [4] по растворам поли- γ -бензил-*L*-глутамата и работы по растворам поли-*n*-бензамида (ПБА) [5] и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) [6] также показали принципиальное сходство теоретической и экспериментальных фазовых диаграмм, во всяком случае в той области, где располагается своеобразный «коридор» существующих изо- и анизотропной фаз. Что же касается области концентраций более высоких, чем концентрация перехода к 100%-ному жидкому кристаллу, то здесь обнаруживаются отличия между диаграммой состояния Флори, которая предсказывает возможность существования в определенном интервале T и с двух анизотропных фаз, и диаграммами состояния системы ПБА — ДМАА — LiCl. Имеются в виду работы Кволек [7] и Чиферри с соавторами [8], в которых в качестве величины, связанной с параметром взаимодействия полимер — растворитель, исполь-

зуется концентрация LiCl в растворителе. В этих работах показано, что при определенных соотношениях компонентов системы может иметь место кристаллизация ПФА, о чем свидетельствуют дополнительные линии (границы) равновесия на фазовых диаграммах.

Для растворов ПФА в H_2SO_4 существенной особенностью является наличие области «твердых растворов» при высоких концентрациях полимера и невысоких температурах. В ранних исследованиях [6] предполагалось, что переход в твердое состояние может быть связан либо с полимезоморфизмом жидких кристаллов ПФА — H_2SO_4 , либо с образованием кристаллосольватов. В данной работе этот вопрос, как и вопросы построения

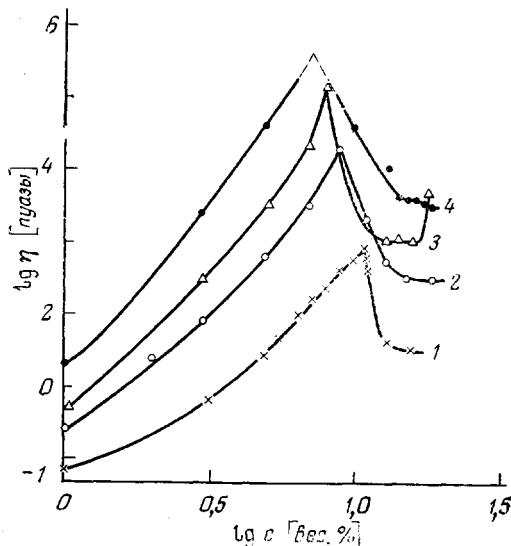


Рис. 1. Зависимость вязкости от концентрации при 80°. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

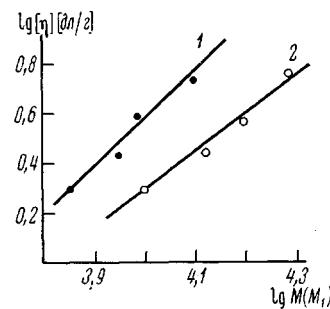


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы, рассчитанной по Флори (1) и по Шеффену (2)

обобщенной диаграммы состояния (для полимеров различных молекулярных масс) рассмотрены более подробно.

Были исследованы растворы четырех образцов ПФА *, полученных низкотемпературной поликонденсацией хлоргидрата *n*-фенилендиамина с хлорангидридом терефталевой кислоты, с характеристическими вязкостями $[\eta] = 2,0; 2,8; 3,8$ и $5,6 \text{ dl/g}$ в 99,4-ной H_2SO_4 . Интервал исследованных концентраций 1–20 вес. %.

Для оценки положения границ диаграммы состояния использовали вискозиметрию при низких скоростях сдвига, penetрометрию, ДТА, рентгенографию, поляризационную микроскопию. Необходимые детали использованных методов будут изложены при анализе соответствующих результатов.

Как уже обсуждалось ранее [9], вязкость для случая растворов жесткоцепочных ароматических полiamидов является характеристикой, чувствительной к переходу из изотропного в анизотропное состояние. Это хорошо видно из рис. 1, на котором приведены концентрационные зависимости вязкости растворов исследованных полимеров при 80°. Выбор такой температуры объясняется тем обстоятельством, что при более низких температурах некоторые из исследованных растворов остаются твердыми и для анализа их температур плавления были применены другие методы. Использование температуры 80°, в частности, позволило выяснить, что переход к полностью анизотропному раствору (достижение второй критической концен-

* Образцы ПФА получены во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетических смол.

трации) может не сопровождаться увеличением вязкости. По-видимому, отмеченный в работе [10] подъем вязкости, измеренной при 20—40°, с увеличением концентрации, очевидно, связан с накоплением твердой фазы, а не с жидкокристаллическим равновесием. При 80° вязкость, если и повышается (кривая 3), то во всяком случае при концентрациях, превышающих вторую критическую c^* , которая обычно $\leq 1,5 c^*$ [3].

Критические концентрации перехода в жидкокристаллическое состояние c^* (им соответствуют максимумы зависимостей вязкости от концентрации) снижаются с увеличением молекулярной массы ПФТА. Отмеченный факт находится в соответствии с уравнением Флори: $\varphi^* \approx 8/X$, (φ^* — объемная доля полимера в растворе, соответствующая появлению жидкокри-

Характеристики исследованных систем

Образец,	$[\eta]$ dl/g	Критическая концентрация		M	M_1	M_1/M
		c^* , вес. %	φ^* , об. доли			
1	2,0	11	0,14	7120	10 000	1,4
2	2,8	8,9	0,114	8750	13 200	1,51
3	3,8	7,9	0,102	9800	15 500	1,58
4	5,6	~6,3	~0,081	~12 400	19 500	1,57

сталлической фазы, X — степень асимметрии макромолекулы), если принять, что X пропорциональна M . При таком допущении открывается возможность оценки M по значениям критических концентраций. Ранее такой подход был применен к растворам ПБА [11] и позволил, в частности, оценить порядок величин M , который впоследствии оказался близок к определенному прямыми методами. В случае ПФТА складывается иная ситуация, поскольку в литературе уже имеется несколько вариантов констант в уравнении Марка — Хаувинка и несколько значений длин сегмента Куна, различающихся в интервале 300—1300 Å [12—14]. Таким образом, для достаточно длинной молекулы ПФТА заведомо отвергается конформация жесткой палочки, поскольку величина сегмента Куна достигается уже при степени полимеризации $P=30—40$ ($M \approx 8000$) *. Однако если рассмотреть конформацию слабо изогнутого стержня постоянной кривизны, то можно условно принять, что для малых длин $X=xP$, где x — степень анизометрии мономерного звена. Тогда оценка M по значениям критической концентрации может представить известный интерес, так как из сопоставления с величинами M , определенными прямыми методами, вытекают границы применимости подхода Флори для ПФТА, а также суждения об отклонении формы макромолекул от жесткой палочки.

Принимая $x=1,92$, т. е. вдвое большим, чем для ПБА [5], получим $\varphi^* \approx 1000/M$. Результаты расчета M по этой формуле, а также по уравнению Марка — Хаувинка с константами, предложенными Шеффгеном [13] ($[\eta]=2,8 \cdot 10^{-7} \cdot M_1^{1,7}$), представлены в таблице.

Как и ожидалось, величины M ниже, чем молекулярные массы M_1 , определенные прямым методом, причем различия между M и M_1 несколько увеличиваются при переходе к высокомолекулярным образцам. Более наглядно это проявляется на рис. 2, где в логарифмических масштабах построены зависимости $[\eta]=f(M)$ и $[\eta]=f(M_1)$. Можно считать, что меньшие значения молекулярных масс и большие — углового коэффициента зависимости $[\eta]=f(M)$ связаны как раз с отклонением формы макромолекул от палочкообразной. Если это так, то в районе точки пересечения обеих зависимостей длина молекулы будет близка сегменту Куна. Такое пересечение имеет место при $M \approx 4000$, что при условии предельно вытя-

* По данным В. Н. Цветкова, в сегменте Куна для ПФТА содержится до 100 мономерных единиц [12].

нутой конформации дает длину макромолекулы ~ 200 Å. Эта величина имеет тот же порядок, что и рассчитанная из прямых экспериментов в работах [13, 14]. Различия в абсолютных значениях, по-видимому, связаны с известными погрешностями определения c^* по концентрационной зависимости вязкости.

Уже указывалось [9], что в экспериментах, связанных с процессами переноса (вискозиметрия, ориентация в магнитном поле и т. п.), определяемая c^* соответствует не моменту появления первой анизотропной капли, а инверсии фаз, т. е. превращению жидкокристаллической фазы в непрерывную матрицу. Эта концентрация на 0,5–1,0% выше c^* , отвечающей началу выделения анизотропной фазы. Поэтому если в качестве c^* брать соответствующую концентрацию, регистрируемую поляризационно-оптическим методом, то отношение M_1/M не превысит 1,4, а величина сегмента Куна, определенная, как указано выше, возрастет до 300–350 Å.

Однако в задачи работы не входила попытка достижения строгого соответствия между молекулярными массами, определенными прямым и расчетным методами, поскольку определение c^* (или ϕ^*) всегда связано с большой погрешностью, в частности из-за полидисперсности образцов. Поэтому уже констатация близости порядков величин M и M_1 является достаточной при таком анализе. Гораздо важнее другое, а именно то, что оценка M по уравнению Флори может быть количественной только в области малых молекулярных масс ПФТА ($<4000–8000$). При больших M существенным становится изгиб цепи, что приводит к снижению X по сравнению с теоретическим значением. Поэтому в дальнейшем, при анализе обобщенных фазовых диаграмм будем пользоваться значениями M_1 .

Переход от твердых к жидким (текучим) анизотропным растворам по температурной шкале регистрировали с помощью трех методов: поляризационной микроскопии, пенетрометрии и ДТА. В первом случае фиксировали момент появления в препарате жидких капель, что приводит к повышению интенсивности свечения поля (в скрещенных поляроидах). Постепенно эти капли становятся матрицей, в которой распределены остатки твердой фазы, плавящиеся при более высокой температуре (или при более длительном термостатировании). Поэтому при построении диаграммы состояния из поляризационно-оптических экспериментов выбирали точки (температуры), относящиеся к моменту инверсии фаз, которые оказались близкими к определенным другими методами для этого перехода.

В случае пенетрометрии (для этой цели был использован консистометр Гепплера) регистрировали начало необратимой деформации образца под нагрузкой 80 г. Пример пенетрометрических данных для растворов ПФТА с $M_1=13\,200$ приведен на рис. 3. Принцип оценки температур перехода, обозначенных T^{**} , показан на рисунке.

Наиболее информативным с точки зрения отнесения температур перехода T^{**} оказался метод ДТА. Термограммы растворителя, полимера (образец 2) и растворов различной концентрации приведены на рис. 4. Видно, что для растворов с $c>11,5\%$ при температурах 40–80° наблюдается эндотермический эффект, положение которого по температурной шкале сдвигается в сторону более высоких температур по мере повышения содержания полимера в растворе. Поскольку этот эффект отвечает переходу первого рода, то можно рассчитать (по методу площадей с использованием в качестве эталона тепловыделения при полиморфном переходе стандартной соли NH_4Cl) его скрытую теплоту. Оказалось, что энтальпия перехода находится в пределах 3,5–8,5 кал/г раствора.

Экзоэффект при 180° обусловлен термоокислительными процессами с последующей кристаллизацией продукта деструкции ПФТА — терефталевой кислоты, о чем свидетельствуют результаты масс-спектрометрического анализа * продуктов распада концентрированных растворов ПФТА.

* Авторы выражают благодарность Калашнику А. Т. (ВНИИВПроект) за проведение этого эксперимента.

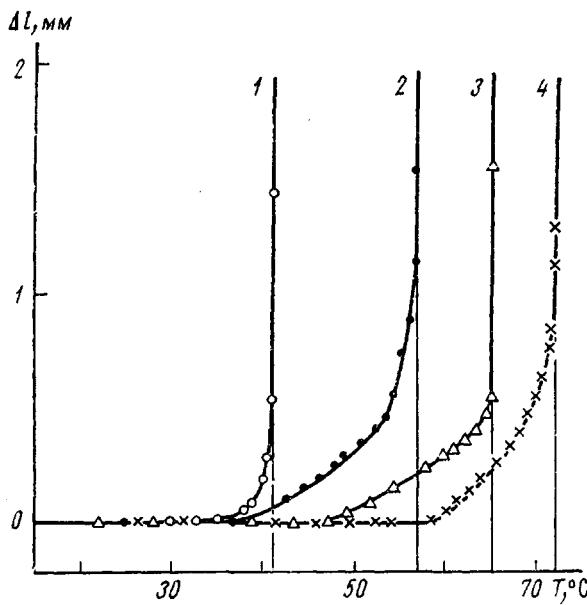


Рис. 3

Рис. 3. Пенетрометрические кривые для растворов 14,4 (1), 16,2 (2), 18 (3) и 20%-ной концентрации (4) образца 2

Рис. 4. Термограммы H_2SO_4 (1), ПФТА (2) и растворов с концентрацией 11 (3), 11,8 (4), 18 (5), 20 (6), 22% (7)

Рис. 5. Зависимости вязкости от температуры для растворов образца 1 при $c=9$ (1), 10 (2), 11 (3), 13 (4) и 15% (5)

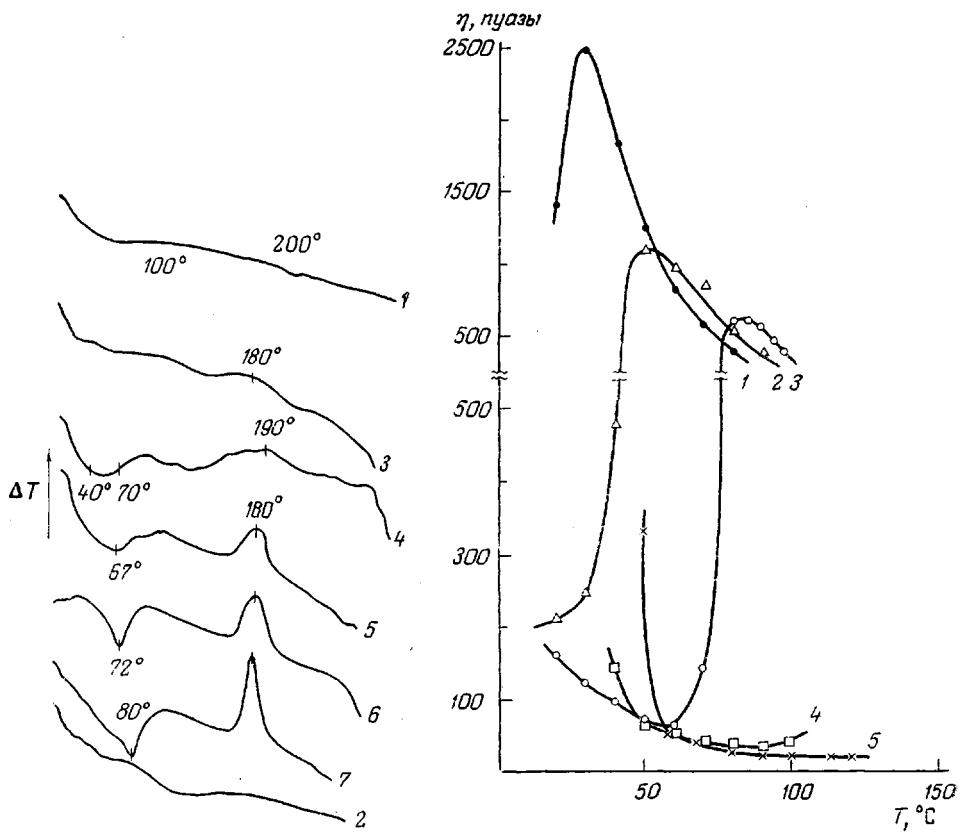


Рис. 4

Рис. 5

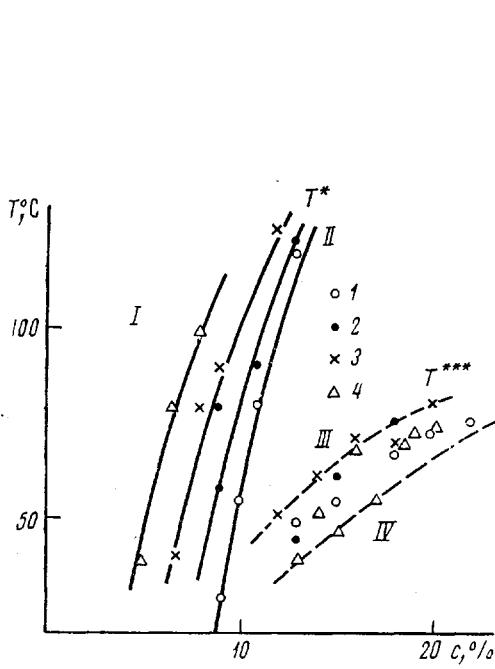


Рис. 6

Рис. 6. Участок диаграммы состояния растворов образцов 1-4 (1-4). Пояснения в тексте

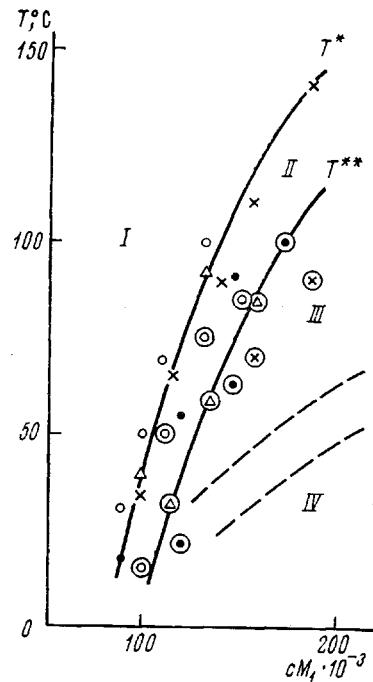


Рис. 7

Рис. 7. Обобщенная диаграмма состояния для границ переходов T^* и T^{**} . Обозначения те же, что и на рис. 6. Для линии T^{**} соответствующие значения обведены кружками

Рис. 8. Рентгенограмма твердого раствора ПФТА (а) и полимера, высаженного из этого раствора водой (б)

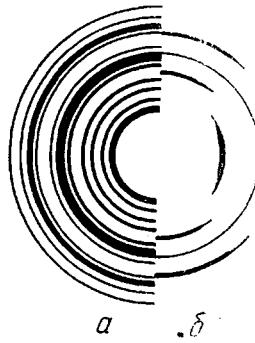


Рис. 8

Для определения температур начала T^{**} и завершения T^* перехода жидкокристаллических растворов ПФТА из анизотропного в изотропное состояние использовали методы поляризационной микроскопии и вискозиметрии. В первом случае регистрировали момент появления первого матового участка, представляющего собой эмульсию изотропных капель в анизотропной матрице (для T^{**}), и полное потемнение поля зрения в скрепленных поляроидах (для T^*); во втором — использовали температурные зависимости вязкости, например в том виде, в каком они показаны на рис. 5 для растворов образца 1. За начало перехода в изотропное состояние принимали начало повышения вязкости, а полную аморфизацию системы регистрировали по максимуму вязкости. Предпосылки такой взаимосвязи характерных точек на температурной зависимости вязкости со структурой растворов ароматических полиамидов были рассмотрены ранее [6].

Участки фазовых диаграмм исследованных систем, касающиеся перехода T^* и T^{**} , приведены на рис. 6. Вследствие некоторого разброса экспериментальных данных, полученных используемыми методами (до 1% по шкале c и до 20° по шкале T), для линий перехода использовали усред-

яенные кривые. В области I растворы изотропны; при переходе через узкую двухфазную область смеси изо- и анизотропной фаз II (во избежание загромождения рисунка ее границы не показаны) система попадает в область полностью жидкокристаллического состояния III и далее — в область твердых растворов IV. Из приведенных данных отчетливо виден сдвиг границ перехода $T^*(c)$ и $T^{**}(c)$ влево с увеличением M . Что же касается линии $T^{***}(c)$, то ее положение практически не зависит от M полимера. Поэтому если для случая жидкокристаллического равновесия имеется предпосылка построения обобщенной диаграммы состояния (так же, как и в случае ПВА [15]), действительной для образцов различных молекулярных масс, то для линии $T^{***}(c)$ такая возможность отсутствует.

Для двухфазной области использование обобщенного аргумента, представляющего собой произведение концентрации на молекулярную массу, т. е. cM , позволяет совместить границы переходов $T^*(c)$ и $T^{**}(c)$ для растворов всех образцов с получением единого участка диаграммы состояния (рис 7). Аналогичный результат получается и при использовании M , рассчитанных по Флори с тем отличием, что абсолютные значения аргумента будут ниже. Приведенный участок обобщенной диаграммы состояния может быть полезен при оценке $c^*(c^{**})$ и $T^*(T^{**})$ по известной M полимера и наоборот.

Что касается линий $T^{***}(c)$, то они не подчиняются предлагаемому способу приведения, что может служить основанием для их исключения из схемы жидкокристаллического равновесия.

Для анализа структуры твердой фазы использовали рентгенографический метод. На рентгенограммах твердых растворов видны до 20 рефлексов, свидетельствующих о кристаллической природе этого состояния. Переход к жидким анизотропным растворам сопровождается исчезновением этого набора рефлексов. Однако и в твердом, и в анизотропно-жидком состояниях угловые положения рефлексов отличаются от соответствующих положений, характерных для кристаллического ПФТА. Это наглядно видно из сопоставления рентгенограмм твердого раствора и полимера, выделенного из такого раствора при осаждении водой (рис. 8). Поэтому можно считать, что твердые растворы ПФТА относятся к кристаллосольватам.

Таким образом, в растворах ароматических полiamидов *пара*-структуре в H_2SO_4 наблюдается следующая цепь переходов (по температурной шкале): кристаллосольват — жидкий кристалл — изотропная жидкость. Возможно, такая схема будет общей для полимеров, образующих лиотропные жидкые кристаллы. Исследования в этой области продолжаются.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
6 XII 1977

Литература

1. А. А. Панфилова, В. А. Платонов, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, В. Г. Куличихин, С. П. Папков, Химич. волокна, 1975, № 3, 10.
2. C. Robinson, Trans. Faraday Soc., 52, 571, 1956.
3. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 60, 1956.
4. W. G. Miller, Ch. Ch. Wu, E. L. Wee, G. L. Santee, J. H. Rai, K. G. Groebel, Pure Appl. Chem., 38, 37, 1974.
5. М. М. Иовлева, С. П. Папков, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., B19, 830, 1976.
6. В. Г. Куличихин, В. А. Платонов, Н. В. Васильева, Л. П. Милькова, Л. В. Серова, А. В. Волохина, С. П. Папков, Высокомолек. соед., A18, 590, 1976.
7. S. L. Kwolek, Demande N2010753, Bull. Offic. Propri. Industr., 1970, N 15, p. 11 c.
8. F. Salaris, B. Valenti, G. Costa, A. Ciferri, Makromolek. Chem., 177, 3073, 1976.
9. С. П. Папков, В. Г. Куличихин, Жидкокристаллическое состояние полимеров, «Химия», 1977.
10. Т. С. Соколова, С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., A15, 2501, 1973.
11. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., B15, 757, 1973.
12. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 2471, 1977.

13. J. R. Schaeffgen, V. S. Foldi, F. M. Logullo, V. H. Good, L. W. Gulrich, F. L. Killiam, *Polymer Proprints*, 17, 69, 1976.
 14. M. Arpin, C. Straziele, *Makromolek. Chem.*, 177, 581, 1976.
 15. S. P. Papkov, V. G. Kulichikhin, V. D. Kalmykova, A. Ja. Malkin, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. ed.*, 12, 1753, 1974.
-

TRANSITIONS IN ANISOTROPIC SOLUTIONS OF POLY-*P*-PHENYLENETEREPHTHALAMIDE

*Kulichikhin V. G., Platonov V. A., Kogan E. G., Mil'kova L. P.,
Andreeva I. N., Lukasheva N. V., Volokhina A. V., Papkov S. P.*

Summary

By using the methods of X-ray analysis, the differential thermal analysis, penetrometry, viscosimetry and polarization microscopy the transitions in sulfuric acid solutions of poly-*p*-phenyleneterephthalamide (PPTA) of different molecular mass M have been studied. The portion of the phase diagram of the system containing three phases: isotropic, anisotropic liquid and anisotropic solid with the existence of transition zones between them has been plotted. The use of the reduced concentration factor $M \cdot c$ (c is concentration) made it possible to combine the frontiers of the transition from isotropic into anisotropic liquid state for PPTA samples of different M . In the region of anisotropic solid compositions PPTA crystal solvates with H_2SO_4 are formed, whereby the exception of this transition from the scheme of liquid crystalline equilibrium could be explained. It is supposed that the scheme of transitions observed: crystal solvate — liquid crystal — isotropic liquid (by the temperature scale) could be general for the polymers that form the lyotropic liquid crystals.