

7. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 39.
  8. Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., А10, 2611, 1968.
  9. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, В кн. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 108.
  10. Л. П. Круль, Кандидатская диссертация, Минск, Белорусский гос. ун-т, 1975.
- 

УДК 541.64:536.7:539.3

## РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ РАСТВОРАХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я.*

В работе [1] нами было предсказано явление деформации бинодали — смещения кривой фазовых равновесий в растворах полимеров под действием механического или гидродинамического поля, при этом имелось в виду разделение на две изотропные жидкые фазы, отличающиеся концентрацией полимера. Это явление наблюдалось экспериментально в работах [2—4] как расширение области несовместимости полимер — растворитель.

В данной работе рассмотрен другой тип разделения фаз, а именно: разделение системы на изотропную и анизотропную фазы, причем анизотропная (более концентрированная) представляет собой жидкокристаллическую фазу нематического типа. Такое явление наблюдается обычно в покоящихся растворах жестких и полужестких макромолекул [5, 6], но может иметь место также при деформации растворов гибкоцепных полимеров. Эффект деформации бинодали в последнем случае состоит в том, что однофазный изотропный в покое раствор под действием механического поля разделяется на две фазы, одна из которых является двулучепреломляющей, что наблюдается, в частности, при формовании волокон из растворов гибкоцепных полимеров [7].

Растяжение макромолекулы под действием силы, приложенной к ее концам, приводит к увеличению содержания транс-изомеров вследствие того, что большему расстоянию между концами отвечают конформации с большим числом транс-изомеров; это означает, что гибкость цепи уменьшается при такого рода воздействиях. Если внешнее механическое поле имеет ориентирующий характер, то увеличиваются длины последовательностей транс-изомеров в направлении поля. Во всех случаях можно считать, что при переходе сегмента из гош- в транс-положение поле совершаet некоторую эффективную работу  $A$ , зависящую как от величины приложенного поля, так и от конкретного строения полимера.

Определив гибкость  $f$ , согласно Флори [5], как долю гибких (свернутых по сравнению с жесткими, коллинеарными, последовательностями) связей

$$f = \frac{(z-2)\exp(-\varepsilon/kT)}{1+(z-2)\exp(-\varepsilon/kT)}$$

где  $z$  — координационное число в использованной Флори модели квазирешетки,  $\varepsilon$  — разность свободных энергий гибкой и жесткой конформаций в макромолекуле. Мы записали уменьшение гибкости под действием растягивающего поля следующим образом:

$$f = \frac{(z-2)\exp(-\varepsilon/kT-A)}{1+(z-2)\exp(-\varepsilon/kT-A)} \quad (1)$$

Такой системе молекул в стационарном поле можно противопоставить систему покоящихся молекул с параметром жесткости  $f$ , равным

$$f = \frac{(z-2)\exp(-\kappa)}{1+(z-2)\exp(-\kappa)} \quad (2)$$

где  $\kappa = \varepsilon/kT + A$ .

Таким образом, каждому значению параметра  $\kappa$  соответствует значение наведенной полем жесткости  $1-f$  (или гибкости  $f$ ) (рис. 1).

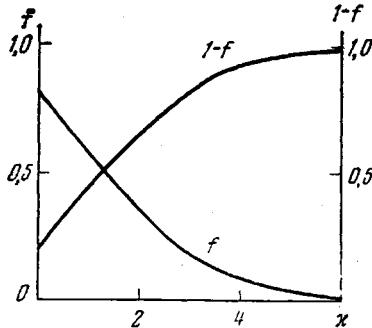


Рис. 1

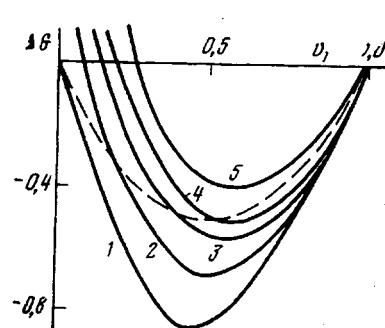


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость наведенной жесткости от параметра  $\kappa$  (по формуле (2))  
Рис. 2. Зависимость свободной энергии смешения от концентрации растворителя для ряда значений  $\kappa$ : 0,86 (1); 1,5 (2); 2 (3); 3 (4); 4 (5). Пунктирная кривая относится к анизотропному состоянию;  $\chi_1 = -1/kT$

Рассмотрим условия, при которых раствор полимера под действием стационарного растягивающего поля, которое мы будем характеризовать величиной  $\kappa$ , организуется в жидкокристаллическую фазу нематического типа. Запишем выражения для свободной энергии изотропной и анизотропной фаз в следующем виде [8]:

$$\Delta G_{\kappa} = RT \{v_1 \ln v_1 + \chi_1 v_1 (1-v_1) + (1-v_1) [\ln(1-f) + 1]\} \quad (4)$$

$$\Delta G_a = RT \chi_1 v_1 (1-v_1), \quad (5)$$

где  $\Delta G_{\kappa}$  и  $\Delta G_a$  — свободные энергии на моль системы молекул бесконечно-большой степени полимеризации изотропной и анизотропной фаз соответственно,  $v_1$  — концентрация растворителя,  $\chi_1$  — параметр взаимодействия полимер — растворитель в теории Флори — Хаггинса; гибкость  $f$  в выражении (4) является функцией растягивающего поля по формуле (2).

Построив кривые свободной энергии в зависимости от концентрации растворителя в изотропной фазе для разных значений параметра  $\kappa$  (рис. 2) и сравнивая эти кривые с кривой свободной энергии жидкокристаллического состояния (рис. 2, штриховая кривая), можно определить, при каких значениях  $\kappa$  и концентрации  $v_1$  это состояние становится термодинамически выгодным. На рис. 2 видно, что при значениях  $\kappa < 0,86$  ( $f > 0,63$ ) переход в упорядоченную фазу невозможен ни при каких концентрациях — свободная энергия изотропного состояния (рис. 2, кривая 1) везде лежит ниже, чем для анизотропной фазы. Напротив, при  $f \rightarrow 0$  (большие растяжения,  $\kappa > 4$ ) упорядоченная фаза стабильна при всех концентрациях, так как свободная энергия изотропной фазы для таких значений  $\kappa$  (рис. 2, кривая 5) во всем интервале концентраций больше, чем для упорядоченной.

При всех промежуточных значениях параметра  $\kappa$  (рис. 2, кривые 2—4) при некоторой концентрации растворителя кривые свободных энергий изотропной и упорядоченной фаз пересекаются, т. е. имеет место фазовый переход; область равновесия фаз заключена между точками касания общей касательной к обеим пересекающимся кривым, отрезок касательной

между точками касания дает ход свободной энергии для равновесий двух фаз, а точки касания дают концентрации фаз, находящихся в равновесии [9]; более разбавленная фаза является изотропной, менее разбавленная — анизотропной.

Построим фазовую диаграмму в координатах параметр  $\chi$  (или гибкость  $f$ ) — концентрация полимера в сосуществующих фазах (рис. 3). Заштрихованная область между кривыми зависимости концентраций существующих фаз от  $\chi$  — область фазовых равновесий, выше этой части диаграммы находится однофазная область жидкокристаллического состояния, ниже — изотропного. Естественно, что чем жестче молекулы, тем при больших разбавлениях они спонтанно организуются в упорядоченную фазу. Для неразбавленного полимера переход происходит при  $\chi=0,86$  (т. е.  $f=0,63$  — результат Флори [5]), при больших значениях  $\chi$  (больших

растягивающих условиях) раствор анизотропен при любых разбавлениях (кроме бесконечного разбавления).

Таким образом, изотропный раствор при наложении растягивающего поля ведет себя так же, как система покоящихся



Рис. 3

Рис. 3. Фазовая диаграмма в координатах параметр  $\chi$ , определяемый работой сил растягивающего поля (формула (3)) (или наведенная полем жесткость — формула (2)) — концентрация полимера

Рис. 4. Деформация бинодали под действием растягивающего напряжения: бинодаль 1 —  $\chi=1,5$ ; бинодаль 2 —  $\chi=2$ ; бинодаль 3 —  $\chi=3$

стержневидных частиц [5]: обе эти системы организуются в жидкокристаллическую фазу, ибо это состояние является термодинамически предпочтительным как для жестких частиц в покое, так и для гибких молекул в стационарном растягивающем поле. В самом деле, в любую точку в верхней части рис. 3 можно попасть из нижней области либо пересечением заштрихованной области по горизонтали слева направо (стрелка 1) — упорядочение системы жестких частиц при удалении растворителя, либо пересечением снизу вверх (стрелка 2) — переход в анизотропную фазу под действием поля (как это имеет место при переходе струя — волокно [1]).

Рассмотрим деформацию бинодали (кривой равновесий изотропной и анизотропной фаз в координатах температура — концентрация полимера) под действием растягивающего поля; изменение температуры будем характеризовать изменением параметра  $\chi_1$ , т. е. построим концентрации сосуществующих фаз в зависимости от  $\chi_1$  для ряда значений  $\chi$  (рис. 4). Узкая (в виде коридора) двухфазная область, как видно на рисунке, становится еще уже с увеличением растягивающего поля, при этом она смещается в

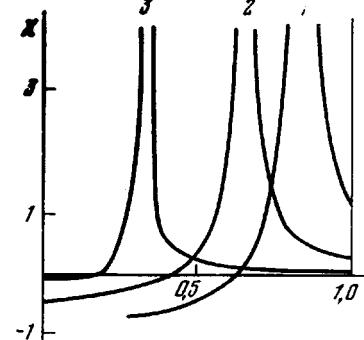


Рис. 4

область малых концентраций полимера, а при достаточно больших полях исчезает совсем. Деформация бинодали приводит к сужению изотропной однофазной области и расширению анизотропной, т. е. при достаточно больших воздействиях изотропный раствор гибкоцепного полимера становится анизотропной однофазной системой, аналогичной нематической жидкокристаллической фазе.

Таким образом, эффект деформации бинодали в динамических условиях не ограничивается одним лишь ее смещением влево и вверх (при наличии верхней критической температуры растворения), как на то указывалось в работе одного из авторов [10] и показано в работах [3, 4], но сопровождается полной трансформацией формы фазовой диаграммы, при которой исчезает сама критическая точка и появляется фазовый коридор (рис. 4). Это типичный «переход поведения» [11], аналогичный переходу от «обычной» кристаллизации к ориентационной, рассмотренному в работе [12]. Ситуация, изображенная на рис. 4, соответствует предельному варианту перехода струя — волокно [1], когда выжиманию растворителя и ориентационной кристаллизации предшествует образование анизотропной фазы.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7 II 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, В кн. Теория формования химических волокон, под ред. А. Т. Серкова, «Химия», 1975, стр. 91.
2. А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин, Тезисы доклада на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, т. 5, Ташкент, «Наука», Москва, 1978, стр. 16.
3. G. Verstrate, W. Philipoff, *Polymer Letters*, 12, 267, 1974.
4. С. А. Шшивков, А. А. Тагер, А. Д. Беньковский, Высокомолек. соед., B20, 603, 1978.
5. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 60, 1956.
6. W. G. Miller, Pure Appl. Chem., 38, 37, 1974.
7. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Н. Г. Бельникович, Ю. Н. Панов, Высокомолек. соед., 6, 1917, 1964.
8. Г. К. Ельяшевич, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A11, 323, 1969.
9. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, под ред. Г. Л. Слонимского, «Химия», 1965, стр. 772.
10. S. Frenkel. Pure Appl. Chem., 38, 117, 1974.
11. С. Я. Френкель, Химич. волокна, № 3, 11, 1977.
12. G. K. Elyashевич, V. G. Baranov, S. Ya. Frenkel. J. Macromolec. Sci., B2, 255, 1977.

УДК 541.64:546.226

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

*Красноперова А. В., Голубев В. М., Савинов В. М.*

Поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА) — высокотермостойкий ароматический полиамид — находит все более широкое применение для получения волокна, обладающего большой разрывной прочностью и высоким модулем. Наиболее эффективным растворителем для ПФТА является серная кислота с концентрацией выше 95 %. При формировании волокна из растворов в крепкой серной кислоте при повышенных температурах происходит гидролиз полимера, который для ароматических полиамидов практически не изучен. Имеются лишь сравнительные данные по изменению удельной вязкости образцов ПФТА в концентрированной  $H_2SO_4$  [1].

В настоящей работе исследовали кинетику гидролиза ПФТА в 96,5 %-ной серной кислоте в интервале температур 36—103°.