

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°.

Образцы ПФТА с различной удельной вязкостью были получены низкотемпературной поликонденсацией *n*-фенилендиамина с дихлорангидридом терефталевой кислоты [2]. Их растворы в H_2SO_4 с концентрацией 0,30 г/дл помещали в воздушный термостат при заданной температуре $\pm 0,5^\circ$. Через определенные промежутки времени из каждого раствора брали пробу и измеряли относительную вязкость ее при 25° с помощью вискозиметра типа Уббелоде (диаметр капилляра 0,65 мм). 96,5%-ную кислоту готовили смешением менее концентрированной кислоты (х.ч.) с олеумом (ч), которые дополнительной очистке не подвергали. Концентрацию контролировали титрованием водным раствором щелочи.

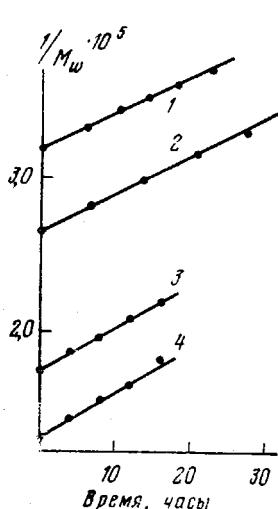


Рис. 1

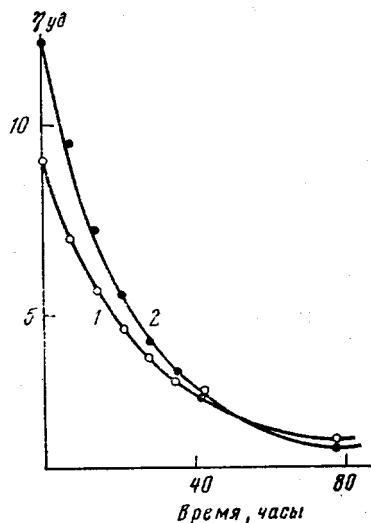


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость $1/M_w$ от времени для процесса деструкции ПФТА в 96,5%-ной H_2SO_4 при 80° . Величина η_{ud} исходных образцов составляет 3,2 (1); 4,4 (2); 9,0 (3); 15,6 (4)

Рис. 2. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для ПФТА в 96,5%-ной H_2SO_4

Рис. 3. Зависимость η_{ud} от времени для процесса деструкции ПФТА в серной кислоте при 80° . Концентрация H_2SO_4 96,5 (1) и 99,5% (2)

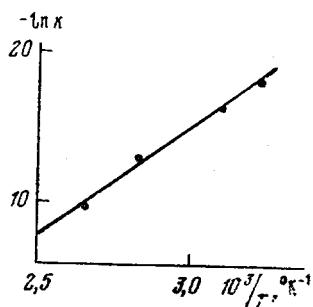


Рис. 2

Для количественной обработки кинетических данных по изменению вязкости разбавленных растворов ПФТА в серной кислоте использовали уравнение [3]

$$\frac{1}{M_w^t} = \frac{1}{M_w^0} + \frac{1}{2} \frac{kt}{M_w},$$

где M_w^t — средневесовая молекулярная масса в момент времени t ; M_w^0 — молекулярная масса мономерного звена; k — константа скорости деструкции; t — время. Это уравнение справедливо для наиболее вероятного ММР и выведено с предположением о случайному разрыве связей в макромолекулах линейного нефракционированного полимера для начальной стадии процесса деструкции. Величины M_w рассчитывали из формулы работы [4]

$$[\eta] = KM^a = 8 \cdot 10^{-3} \cdot M^{1.09}$$

без введения поправки на полидисперсность, так как при значении показателя степени a , близком к единице, величины средневесовой и средневязкостной молекулярной массы отличаются мало [5]. Определение величины $[\eta]$ проводили по одной точке с использованием формулы [6]

$$[\eta] = \sqrt{2}/C \cdot \sqrt{\eta_{ud} - \ln \eta_{отв}},$$

где C – концентрация раствора; $\eta_{уд}$ и $\eta_{отн}$ – удельная и относительная вязкости соответственно. При этом наблюдалось хорошее совпадение расчетных и экспериментальных (по нескольким точкам) данных в исследованном диапазоне $[\eta]$.

На рис. 1 приведены данные по кинетике изменения обратной величины молекулярной массы для ряда образцов ПФТА с различной начальной удельной вязкостью, прогретых при 80° . Полученные линейные зависимости $1/M_\infty$ от времени свидетельствуют в пользу распада макромолекул по закону случая [3]. Их наклон пропорционален константе скорости, значение которой определяли методом наименьших квадратов. Как видно из рис. 1, эта константа скорости практически не зависит от молекулярной массы полимера. Для двух образцов ПФТА с удельной вязкостью 4,4 и 9,0 были сняты кинетические кривые изменения ММ при температурах 36, 50 и 103° . Полученные зависимости аналогичны тем, которые показаны на рис. 1. Соответствующие константы скорости кислого гидролиза для всех указанных выше температур имеют следующие средние значения:

$T, ^\circ\text{C}$	36	50	80	103
$K, \text{мин}^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$

Путем построения зависимости $\ln k$ от обратной температуры определили энергию активации процесса кислого гидролиза ПФТА в 96,5%-ной серной кислоте (рис. 2). Ее значение оказалось равным 28 ± 2 ккал/моль мономерных звеньев. Эта величина соответствует энергии активации гидролиза низкомолекулярных амидов в концентрированной серной кислоте, для которых она составляет 27,2–31,8 ккал/моль [7]. При этом так же, как и в случае низкомолекулярных амидов [7], скорость деструкции ПФТА при увеличении концентрации кислоты возрастает. Это видно из рис. 3, где показаны кинетические кривые изменения удельной вязкости для одного и того же образца полимера. Отметим, что, несмотря на жесткость цепей ПФТА, величина $\eta_{уд}$ в 99,5%-ной серной кислоте заметно больше, чем в 96,5%-ной H_2SO_4 . Поэтому не удается рассчитать надежно величины ММ с использованием вышеуказанного уравнения Марка – Куна – Хаувинка и, следовательно, определить константы скорости деструкции в более концентрированной кислоте.

В заключение следует отметить, что энергия активации, найденная нами, почти в 2 раза превышает величину, приведенную в работе [1]. Это, очевидно, является следствием того, что использованный в указанной работе способ обработки кинетических данных весьма неточен из-за нелинейности зависимости удельной вязкости от концентрации подвергшихся гидролизу связей. В этом нетрудно убедиться, так как по существу рассматриваемый процесс гидролиза описывается уравнением реакции первого порядка [3] и скорость этой реакции определяется именно концентрацией разрушенных скелетных связей в макромолекулах.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
15 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. С. Соколова, С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, С. П. Папков, Химич. волокна, 1976, № 1, 29.
2. А. А. Федоров, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, Высокомолек. соед., A12, 2185, 1970.
3. H. Vink, Makromolek. Chem., 67, 105, 1963.
4. M. Arpin, C. Strazelle, Makromolek. Chem., 177, 293, 1976.
5. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965, стр. 80.
6. O. F. Solomon, I. Z. Ciuta, J. Appl. Polymer Sci., 6, 683, 1962.
7. J. A. Duffy, J. A. Leisten, J. Chem. Soc., 1960, 853.