

растает (табл. 3). Это можно объяснить образованием активных гидратов рассматриваемых кислот с водой. Увеличение реакционной способности АК или МАК в среде с ГМФТА с 20% воды наглядно выражается величиной $1/r_1$, представляющей относительную реакционную способность кислот по отношению к радикалу метакрилонитрила. Интерпретация активности АК и МАК в процессе сополимеризации согласуется с данными их гомополимеризации в протофильтальных средах.

Вильнюсский государственный
университет им. В. Каунаса

Поступила в редакцию
24 X 1979

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Гальперина, Т. А. Гугулава, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., А17, 1455, 1975.
2. Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, Н. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., Б17, 674, 1975.
3. Т. Н. Алишаускене, Г. И. Баэрас, В сб. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров, вып. 3, Горьковский гос. ун-т, 1978, стр. 23.
4. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Н. А. Розанова, Высокомолек. соед., Б10, 754, 1968.

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА

Андреева И. Н., Ханин З. С., Романко О. И.,
Волохина А. В., Иовлева М. М., Калашник А. Т.,
Папков С. П., Кудрявцев Г. И.

Растворы поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) в серной кислоте имеют ряд характерных особенностей. Одна из них заключается в том, что при определенных температурно-концентрационных условиях в растворах самопроизвольно возникает жидкокристаллическое состояние [1]. Другая особенность обусловлена тем, что в растворах ПФТА могут образовываться кристаллосольваты.

Образование кристаллосольватов ПФТА в серной кислоте и некоторые их свойства рассмотрены в работе [2]; о кристаллических комплексах ПФТА с гексаметилфосфортиамидом [3], а также с серной кислотой [4] сообщается японскими исследователями.

Внешним проявлением возникновения кристаллосольватов в растворах ПФТА является затвердевание растворов. Однако другие вопросы, касающиеся кристаллосольватов ПФТА, остаются недостаточно изученными. К ним следует отнести прежде всего вопросы о концентрационных и температурных границах существования кристаллосольватов, о составе кристаллосольватов, о роли кристаллосольватов в формировании свойств изделий, получаемых из растворов ПФТА.

С целью выяснения состава и температурно-концентрационных границ существования кристаллосольвата и жидких кристаллов ПФТА в серной кислоте нами изучены методом ДТА зависимости температуры плавления затвердевающих растворов от их концентрации и молекулярной массы полимера.

Исследовали концентрированные растворы ПФТА в 99,4%-ной серной кислоте. Для приготовления растворов использовали образцы, характеристика которых дана в таблице.

Приготавливали и изучали три серии растворов. В первой серии растворы имели концентрации 8, 10, 14, 18, 20% полимера, указанного в таблице под номером 2. Во второй серии концентрации растворов на основе полимера под номером 7 составляли 14, 16, 18, 19 и 20%. Растворы третьей серии имели одинаковую концентрацию 18%, но отличались по ММ, которая изменялась от $24 \cdot 10^3$ до $44.8 \cdot 10^3$.

Все растворы при комнатной температуре представляют собой затвердевшие системы, двулучепреломляющие в скрещенных поляроидах оптического микроскопа.

Характеристика образцов ПФТА

Образец, №	$[\eta]$	$M \cdot 10^{-3} *$	Образец, №	$[\eta]$	$M \cdot 10^{-3} *$
1	4,7	24	5	8,5	41
2	6,0	30	6	9,0	43
3	6,5	32	7	9,4	45
4	7,3	36			

* Рассчитаны по $[\eta] = 8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,0}$ [5]; $[\eta]$ в 96%-ной H_2SO_4 .

При нагревании анизотропные системы превращаются в жидкости, сохраняющие двулучепреломление.

Для определения температур указанного превращения, которое резонно называть плавлением, использовали дериватограф фирмы «МОМ» (Венгрия). Объекты помещали в стеклянные бюксы специальной конструкции, в которых углубление для термопары заканчивалось расширением в виде чашечки; бюксы закрывали притертыми пробками. Навеска исследуемого образца составляла $2 \cdot 10^{-4}$ кг; эталоном служил Al_2O_3 . Скорость подъема температуры 2 град/мин. Для каждого из растворов трех вышеуказанных серий получали кривые ДТА в интервале температур от комнатной до 200°.

Все полученные кривые ДТА сходны по своему характеру: каждая имеет эндотермический пик, лежащий ниже 100°, и экзотермический, расположенный выше 140°. На рис. 1 представлены данные для одной из серий растворов, в которой изменения концентрацию от 14 до 20%.

Учитывая, что при температуре выше 100° в сернокислотных растворах ПФТА происходит деструкция полимера, отчетливо регистрируемая по потере веса, экзотермические пики, не вдаваясь в более подробное их рассмотрение, следует отнести к процессам деструкции.

Основное внимание было сосредоточено на участках кривых ДТА, где располагаются эндотермические пики. Эти пики соответствуют плавлению твердой анизотропной системы и превращению ее в жидкую анизотропную. Такая идентификация подтверждается наблюдениями с помощью оптического микроскопа, снабженного нагревательным столиком.

По положению эндотермических пиков определены температуры плавления анизотропных систем и построены зависимости $T_{пл}$ от концентрации раствора (рис. 2) и от молекулярной массы ПФТА (рис. 3).

Из рис. 2 видно, что кривые температур плавления для двух образцов с различающимися ММ (образцы 2 и 7) сближаются при концентрации ~20% и температуре 79–80°. Этот факт заслуживает особого внимания, так как он позволяет предполагать, что указанные концентрация и температура соответствуют кристаллосольвату ПФТА· nH_2SO_4 , состав и температура плавления которого не должны зависеть от ММ полимера. Здесь уместно заметить, что приблизительное определение состава кристаллосольвата ПФТА· nH_2SO_4 весовым методом, предпринятое в ранее проведенном исследовании [2], показало, что кристаллосольват содержит ~14% полимера и 86% серной кислоты. Все отмеченное дает убедительное основание считать, что кристаллосольват ПФТА действительно состоит из 20% полимера и 80% серной кислоты, т. е. на одно фенильное кольцо приходится

дится пять молекул серной кислоты. Кристаллосольват такого состава имеет температуру плавления $\sim 80^\circ$.

Понижение температуры плавления кристаллосольвата при уменьшении концентрации раствора ниже 20% (рис. 2) обусловлено, очевидно, присутствием в растворе определенного количества анизотропной жидкости.

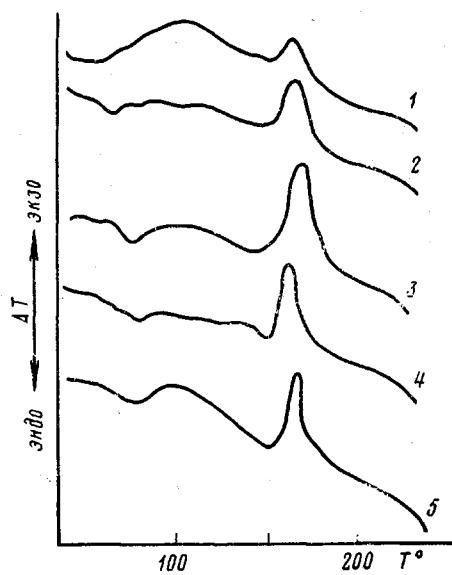


Рис. 1

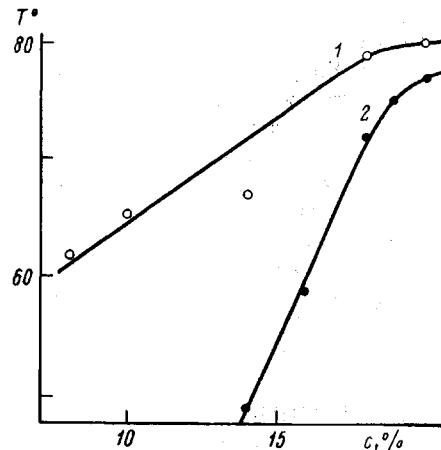


Рис. 2

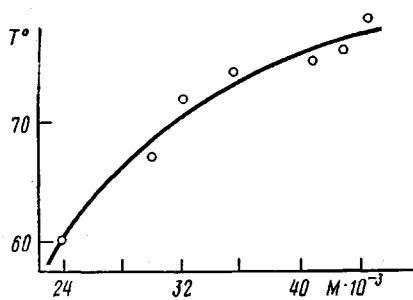


Рис. 3

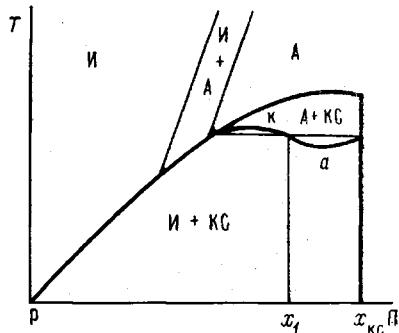


Рис. 4

Рис. 1. Термографические кривые растворов ПФТА ($M=24 \cdot 10^3$) при концентрации 14 (1), 16 (2), 18 (3), 19 (4), 20% (5)

Рис. 2. Зависимость температуры плавления двухфазной системы (кристаллосольват ПФТА· $n\text{H}_2\text{SO}_4$ + анизотропная жидкокристаллическая фаза) от концентрации раствора ПФТА с $M=44.8 \cdot 10^3$ (1) и $M=30 \cdot 10^3$ (2)

Рис. 3. Зависимость температуры плавления двухфазной системы (кристаллосольват ПФТА· $n\text{H}_2\text{SO}_4$ + анизотропная жидкокристаллическая фаза) от молекулярной массы ПФТА

Рис. 4. Участок фазовой диаграммы системы ПФТА — серная кислота: И — изотропная фаза, А — анизотропная фаза, КС — кристаллосольват

кристаллической фазы, которая находится в равновесии с кристаллосольватом и не превращается при данных условиях в кристаллосольват. Это равновесие теоретически было проанализировано при построении схематической фазовой диаграммы для системы ПБА — серная кислота [6].

На упомянутой схеме, фрагмент которой воспроизведен на рис. 4, этому равновесию отвечает небольшой участок А+КС.

Количественное соотношение между анизотропной жидкокристаллической и кристаллосольватной фазами определяется для раствора определенной концентрации (x_1) по известному правилу рычага отрезками a и k : по мере повышения концентрации исходного раствора количество анизотропной фазы уменьшается, а количество кристаллосольвата возрастает. В соответствии с этим и изменяются температуры плавления, возрастаая с увеличением концентрации исходного раствора и, наоборот, снижаясь, с уменьшением концентрации раствора.

Важно также подчеркнуть, что согласно полученным экспериментальным данным границы области существования анизотропной жидкокристаллической и кристаллосольватной фаз для ПФТА лежат по температуре от 50° до 80°, а по концентрации полимера — от 6—8 до 20%.

Следует особо остановиться на результатах, приведенных на рис. 3. Исходя из представлений, что температура плавления кристаллических полимеров в области средних и высоких значений ММ мало зависит от этих величин, следовало бы ожидать близких температур плавления и для исследованных образцов ПФТА, ММ которых изменяется в нешироком интервале. Однако зависимость температур плавления от ММ на рис. 3, а также различное положение кривых концентрационной зависимости $T_{\text{пл}}$ для образцов, отличающихся ММ, на рис. 2 выражены достаточно отчетливо. Причины такой зависимости пока не установлены. Можно предполагать, что они связаны с кинетикой образования и совершенством кристаллосольватов, формирующихся несколько различно при разной ММ полимера анизотропной фазы, находящейся в равновесии, согласно рис. 4, с кристаллосольватом. При повышенных ММ и соответственно вязкостях процесс образования кристаллосольватов может происходить медленнее. Это может способствовать возникновению более совершенных кристаллосольватов, имеющих повышенные температуры плавления. С такими представлениями согласуются результаты рис. 2 и 3. Однако для окончательного выяснения обсуждаемого вопроса необходимы дополнительные экспериментальные исследования, включающие как кинетический, так и термодинамический аспект, касающийся положения всех граничных линий фазовой диаграммы.

Рассматривая полученные результаты, следует также упомянуть, что величины тепловых эффектов превращения твердой анизотропной системы в жидкую лежат в пределах 2—3,5 кДж/кг полимера. Максимальную величину — 3,5 кДж/кг полимера — можно, по-видимому, расценивать как близкую к теплоте плавления чистого кристаллосольвата.

Совокупность приведенных данных и результаты их анализа показывают, что использование ДТА при изучении сернокислотных растворов позволяет получить ценные сведения относительно кристаллосольватов ПФТА и благодаря этому расширить и углубить представления в этой интересной, но недостаточно изученной области.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
29 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова Т. С., Ефимова С. Г., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Переход сернокислотных растворов поли-*n*-фенилентерефталамида в анизотропное состояние.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 11, с. 2501.
2. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Платонов В. А., Милькова Л. П., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. О сферолитах поли-*n*-фенилентерефталамида.— Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 351.
3. Takahashi T., Susuki S., Tsujimoto I. Morphology of Poly-9-*p*-phenylene terephthalamide Crystallized during the Polymerisation.— Kobunshi ronbunshu, 1977, v. 34, N 4, p. 29.
4. Takahashi T., Iwamoto H., Inoue K., Tsujimoto I. Quiescent and strain induced crystallization of poly-(*p*-phenylene terephthalamide) from sulphuric acid solution.— J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, N 1, p. 115.

5. Arpin M., Strazielle C. Caractérisation et propriétés physicochimiques de quelques polyamides aromatiques en solution diluée dans l'acide sulfurique.— C. r. Acad. sci., 1975, v. C 280, N 21, p. 1293.
 6. Папков С. И. Диаграмма состояния системы поли-*n*-бензамид — серная кислота.— Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 787.
 7. Иовлева М. М., Папков С. И., Милькова Л. И., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И. Температурно-концентрационные границы жидкокристаллического состояния поли-*n*-бензамида.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 830.
-

УДК 541 (64+24):539.55

СВЯЗЬ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВА И ИНДЕКСА СМАЧИВАНИЯ С ММР РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Платонов М. П., Григоров А. О., Кузнецов А. В.

Известно, что на свойства полимера существенное влияние оказывает молекулярно-массовое распределение. Следовательно, вариацией только ММР можно добиться желаемого комплекса свойств полимера и, решая обратную задачу, можно идентифицировать ММР, определяя какие-либо характеристики полимера, существенным образом зависящие от молекулярной массы [1].

Ниже рассмотрена идентификация ММР разветвленного ПЭ на основе двух базовых характеристик — наибольшей ньютоновской вязкости расплава η и индекса смачивания γ . Эти две величины различным образом зависят от молекулярных параметров полимера. Рассмотрим, например, случай, когда монодисперсный и полидисперсный образцы характеризуются совпадающими значениями наибольшей ньютоновской вязкости расплава, т. е.

$$\eta_{\text{моно}} = \eta_{\text{поли}}, \quad (1)$$

и оценим соотношение между собой их индексов смачивания $\gamma_{\text{моно}}$ и $\gamma_{\text{поли}}$.

Используем в качестве исходных условий четыре соотношения [2, 3]: для монодисперсного образца

$$\eta_i = K_\eta M_i^{3.5} \quad (2)$$

$$\gamma_i = K_\gamma M_i^{-1} \quad (3)$$

и для полидисперсных образцов

$$\lg \eta_{\text{поли}} = \sum_i \Delta w_i \lg \eta_i \quad (4)$$

$$\gamma_{\text{поли}} = \frac{\sum_i \Delta w_i \gamma_i^2}{\sum_i \Delta w_i \gamma_i}, \quad (5)$$

где Δw_i — весовая доля фракций, составляющих полидисперсный образец.

Пусть полидисперсный полимер состоит из n равных по весовой доле монодисперсных фракций, а интегральные кривые распределения $w(\eta)$ и