

УДК 541.64:536.7:532.77

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА
СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ *n*-ФЕНИЛЕНАМИДОВ

Куличихина Т. А., Платонов В. А., Васильева Н. В.,
Коган Е. Г., Куличихин В. Г., Калмыкова В. Д.,
Волохина А. В., Папков С. П.

Методами вискозиметрии, пенетрометрии, ДТА и поляризационной микроскопии исследованы растворы поли-*n*-фенилентерефталамида и сополимеров *n*-фенилентерефталамида и *n*-бензамида. В качестве растворителя использована серная кислота с содержанием воды от 1 до 8 вес. %. Показано влияние термодинамического качества растворителя и соотношения компонентов в сополимере на смещение границ фазовых равновесий исследованных растворов.

В настоящее время широкое распространение для формования высокопрочных волокон технического назначения получают сернокислотные растворы поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) [1]. Это обусловливает значительный интерес к исследованию их фазовых состояний и реологических свойств, поскольку в зависимости от структуры раствора, отвечающей тому или иному состоянию, в значительной степени изменяются и реологические свойства, влияющие на особенности его переработки. В общем случае для сернокислотных растворов ПФТА в практически важных интервалах концентрации *c* и температуры *T* имеются три фазовых состояния [2]: кристаллосольват (КС), жидкий кристалл (ЖК) и изотропный раствор (ИР). Между этими фазами существуют переходные области, в которых устанавливаются двухфазные равновесия: КС – ИР, КС – ЖК, ЖК – ИР. Особый интерес представляет определение положения границ области перехода КС – ЖК, поскольку переработка растворов должна вестись выше температуры плавления КС (выше линии ликвидуса), но ниже температуры появления изотропной фазы и интенсивного термического разложения ПФТА.

На положение линии ликвидуса КС – ЖК влияют: концентрация полимера, концентрация серной кислоты $C_{H_2SO_4}$, а также состав полимера (при использовании сополимеров). В настоящей работе исследовали воздействие некоторых из этих факторов на положение границ области перехода и вязкостные свойства растворов в этой области фазовой диаграммы.

В качестве объектов исследования использовали 4%-ный раствор ПФТА в 92, 94, 96 и 98%-ной H_2SO_4 . В этой серии экспериментов было проведено предварительное обследование процесса перехода КС – ИР в зависимости от содержания воды в серной кислоте. Далее были исследованы концентрированные (19–22%-ные) растворы в 99%-ной H_2SO_4 ПФТА и сополимера *n*-фенилентерефталамида и *n*-бензамида при мольном содержании последнего от 4,75 до 33%. Основная цель этой серии экспериментов состояла в оценке масштаба влияния содержания *n*-бензамида на температуру текучести и вязкостные свойства растворов сополимера выбранного состава.

В работе были применены методы вискозиметрии при различных напряжениях сдвига τ , пенетрометрии, ДТА и поляризационной микроскопии.

Прежде чем перейти к изложению экспериментальных результатов, приведем (рис. 1) общий вид интересующего нас участка диаграммы состояния системы ПФТА – H_2SO_4 (по работам [3–5])¹. Как видно из диаграммы, она характеризуется несколькими фазовыми равновесиями:

¹ Такое схематическое изображение диаграммы состояния, принципиально не отличаясь от предложенного ранее (рис. 4 в работе [3]), уточняет равновесие фаз в области пересечения границами 1 и 1' линии ликвидуса 2.

ИР — КС — под кривой 2 до температуры перехода КС — ЖК (T_a): ЖК — КС — под кривой 2' в интервале $T_a - T_{Kc}$ и ИР — ЖК — в области между кривыми 1 и 1'. При комнатной температуре появление новой фазы в растворах ПФТА наблюдается при $c \approx 8\%$, а при $c = 11-12\%$ система становится пастообразной, т. е. на механические свойства раствора начинает влиять присутствие твердой фазы.

Представляло интерес проследить, как изменяется концентрация ПФТА, при которой затвердевает раствор, в зависимости от термодинамического качества растворителя, критерием которого может быть содержание воды в серной кислоте. Для этой цели были приготовлены растворы ПФТА с $c=4,5\%$ в 92, 94, 96, 98%-ной H_2SO_4 . Растворы в 96 и 98-ной

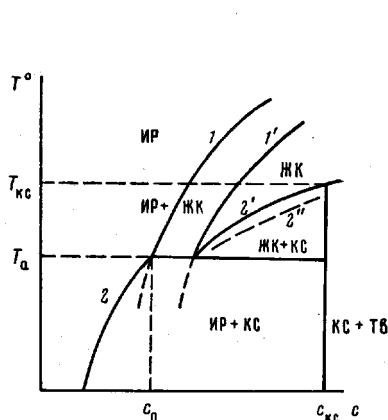


Рис. 1

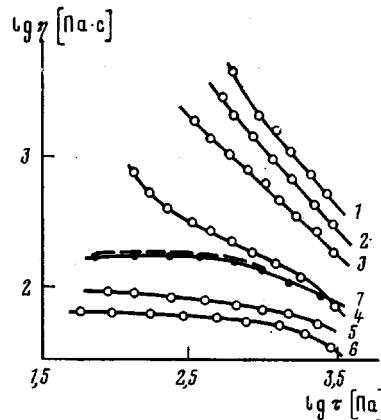


Рис. 2

Рис. 1. Участок схематической диаграммы состояния системы H_2SO_4 – ПФТА

Рис. 2. Кривые течения 4%-ного раствора ПФТА в 92%-ной H_2SO_4 при различных температурах: 12 (1), 15 (2), 20 (3), 25 (4), 30 (5), 35° (6). Кривая 7 отвечает результатам измерений, выполненных при 20° через 2 и 16 ч после предварительного прогревания при 35°

H_2SO_4 в течение длительного времени сохраняются гомогенными и изотропными без признаков появления второй фазы. В случае 94%-ной H_2SO_4 через 8–10 сут после приготовления появляются следы твердой фазы. И наконец, для растворов ПФТА с $c=4\%$ в 92%-ной H_2SO_4 уже через 20 ч зарегистрировано появление сферолитных образований твердой фазы.

Микроскопическими исследованиями было показано, что твердая фаза исчезает при 30° с образованием ИР. Рентгенограмма твердой фазы содержит набор рефлексов, характерных для КС из 18%-ного раствора в 98%-ной H_2SO_4 [2, 4]. При 25–30° на термограммах регистрируется эндотермический эффект, абсолютная величина которого мала из-за низкой концентрации ПФТА в растворе. Таким образом, в 4%-ных растворах ПФТА в 92%-ной H_2SO_4 наблюдается равновесие ИР – КС.

Присутствие твердой фазы сказывается и на вязкостных свойствах этих растворов. На рис. 2 приведены кривые течения 4%-ного раствора ПФТА в 92%-ной H_2SO_4 в диапазоне температур от 12 до 35°. Видно, что имеется два семейства кривых: одно в области температур 12–25°, второе при температурах 30–35°. Если при низких температурах форма кривых аналогична таковой для вязкопластичных сред (дисперсия с пределом текучести), то при температурах выше 30° кривые течения имеют вид, обычный для ИР.

Охлаждение после нагревания до 35° приводит к более низким, чем в первом цикле, значениям вязкости при $T < 30^\circ$. Это хорошо видно из температурной зависимости вязкости, измеренной при $\tau = 630$ Па, которая в координатах уравнения Френкеля – Эйринга приведена на рис. 3. В этом эффекте, по-видимому, проявляются кинетические особенности

процессов зародышеобразования и роста частиц кристаллосольват. Вообще для сернокислотных растворов ПФТА и его сополимеров явление переохлаждения, т. е. сохранение текучести раствора при охлаждении его до температур, лежащих под кривой 2' (см. фазовую диаграмму на рис. 1), проявляется очень ярко. Так, для рассматриваемого 4%-ного раствора ПФТА в 92%-ной H_2SO_4 , если достаточно долго выдерживать его при 12° после прогрева до 35°, исходное значение вязкости достигается через 24 ч. При 20° это время возрастает до 48–72 ч.

Таким образом, ухудшение термодинамического качества растворителя приводит к снижению концентрации ПФТА, соответствующей появлению

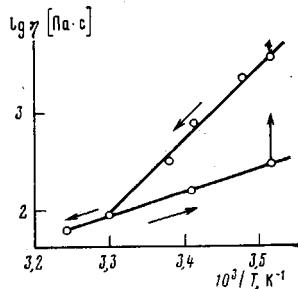


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости при $\tau = -630$ Па

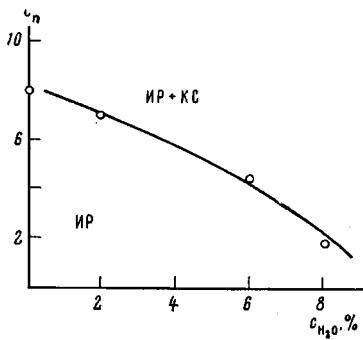


Рис. 4. Зависимость равновесной концентрации КС c_p в растворе при 20° от содержания воды c_{H_2O} в H_2SO_4

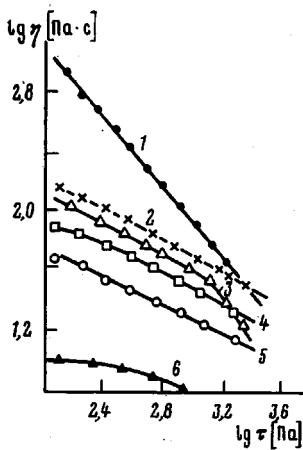


Рис. 5. Кривые течения 20%-ного сернокислотного раствора сополимера состава 10:1 при различных температурах: 70 (1), 80 (2), 90 (3), 100 (4), 110 (5), 120° (6)

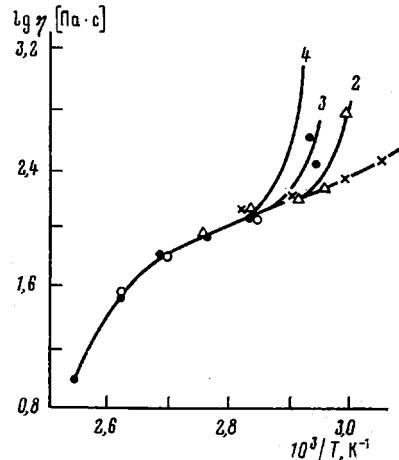


Рис. 6. Температурная зависимость вязкости для растворов сополимера различной концентрации: 18 (1), 19 (2), 20,0 (3) и 20,8% (4)

нию КС при комнатной температуре. Зависимость этих концентраций от содержания воды в H_2SO_4 приведена на рис. 4. Она может служить отправной точкой для подробных исследований влияния $c_{H_2SO_4}$ на фазовое равновесие в системе ПФТА – H_2SO_4 – H_2O . Это, важно потому, что существуют данные [6] о значительном влиянии даже влаги воздуха на положение границ перехода КС – ЖК. В цитируемой работе было показано, что присутствие в растворах даже небольших количеств КС вызывает характерное изменение реологических свойств, в частности появление кривых течения с участком роста вязкости при малых напряжениях сдвига, аналогичное показанному на рис. 2.

Более подробно исследование этого эффекта было проведено на концентрированных растворах ПФТА и его сополимера в 99%-ной H_2SO_4 . Использование сополимера позволяет реализовать вторую возможность изменения положения границ области перехода КС – ЖК, а именно введением в цепь ПФТА звеньев второго компонента. Кривые течения 20%-ных растворов сополимера в интервале температур 65–120° приведены на рис. 5. Из этих данных видно, что при 70°, несмотря на текучесть раствора, в нем тем не менее сохраняются остатки КС, приводящие к структурированию. По этой причине раствор обладает большей степенью аномалии вязкости (так же, как и 4%-ные растворы в области существования КС). Предполагается, что такое реологическое поведение присуще области ЖК – КС диаграммы состояния, приведенной на рис. 1. Полный переход к анизотропным растворам сопровождается тем, что кривые течения становятся более пологими, хотя и в этом случае сохраняется значительное изменение вязкости в зависимости от напряжения сдвига. Этот эффект, по-видимому, связан с особенностями течения ЖК и с частичной деструкцией полимера. Анализ показывает [7], что уже при температурах 80–90° деструкция за время реологического эксперимента может привести к существенному снижению общей степени аномалии вязкости.

Более наглядно влияние следов кристаллической фазы и деструкции полимера на вязкость концентрированных растворов видно из рис. 6. С увеличением концентрации раствора подъем вязкости наблюдается при все более высокой температуре. Так, для 18%-ного раствора сополимера с $\eta_{ud}=10$ выход на участок кривой, отвечающий течению анизотропного раствора без примеси твердой фазы, происходит при температуре 60°, для 19%-ного – при 65° и для 20–20,5%-ного – при 77°.

Таким образом, введение 9% звеньев *n*-бензамида в цепь ПФТА приводит к смещению линии ликвидуса на 6–10°. Принимая, что диаграмма состояния, приведенная на рис. 1, построена для растворов ПФТА с $\eta_{ud}=10$, можно схематически представить положение линии 2' для сополимера. Это сделано на рисунке в виде пунктира 2''. Положение линий 1 и 1' для раствора сополимера не оценивалось.

Интенсивная деструкция молекул сополимера, судя по рис. 6, для растворов всех концентраций начинается при температурах 100–110°, о чем свидетельствует и несовпадение вязкости, измеренной при 20° после прогрева до этих температур, с начальным значением. Величины температур деструкции лежат в той же области, что и для гомополимера. Что касается собственно значений вязкости, то в эквивалентных условиях они примерно равны для растворов ПФТА и сополимера.

В заключение рассмотрим зависимость температур фазовых переходов сополимера с $\eta_{ud}=20$ от содержания *n*-бензамида, что позволит представить возможный масштаб изменения температуры переходов для данного типа сополимера. В этой серии исследовались методами ДТА, пенетрометрии и поляризационной микроскопии 18%-ные растворы. Содержание *n*-бензамида изменялось от 4,75 до 33 мол.%.

Согласно пенетрометрическим данным, для раствора сополимера с 33% *n*-бензамида переход в текучее состояние происходит ниже 20°. Соответствующий переход для раствора сополимера с 20% *n*-бензамида наблюдается при 32°, с 13% – при 48°, с 9% – при 56° и с 4,75% – при 60°. Метод пенетрометрии дает интегральный эффект появления текучести, т. е. он не отражает фазового состояния раствора. Между тем, как видно из рис. 1, переход от КС к анизотропному раствору идет через двухфазную область КС+ЖК. Определенную информацию об особенно-

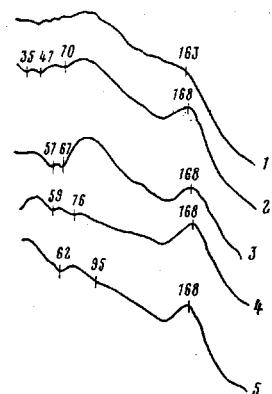


Рис. 7. Дифференциальные термограммы серо-кислотных растворов ($c=18.8\%$) сopolимеров с различным соотношением компонент: 2 : 1 (1); 4 : 1 (2); 20 : 3 (3); 10 : 1 (4); 20 : 1 (5)

стях такого перехода может дать метод ДТА, поскольку при некоторых скоростях нагревания можно ожидать появления двух тепловых эффектов: одного, соответствующего образованию ЖК-фазы, и второго, отвечающего плавлению остатков твердой фазы (КС).

Термограммы растворов сополимеров различного состава приведены на рис. 7. Из этих данных видно, что в интересующей нас области температур, как правило, регистрируются два тепловых эффекта, один из которых может быть отнесен к появлению ЖК-фазы, а второй — к исчезновению остатков КС. Отсюда наглядно виден масштаб снижения температурных границ области перехода КС — ЖК по мере увеличения в молекуле сополимера звеньев *p*-бензамида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волохина А. В., Калмыкова В. Д., Соколова Т. С. Химич. волокна, 1975, № 1, с. 23.
2. Куличихин В. Г., Платонов В. А., Коган Е. Г., Милькова Л. П., Андреева И. Н., Лукашева Н. В., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2224.
3. Папков С. П., Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. И., Андреева И. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 658.
4. Платонов В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Мытищи: ВНИИВПРОЕКТ, 1978. 114 с.
5. Куличихин В. Г., Васильева Н. В., Серова Л. Д., Платонов В. А., Милькова Л. П., Андреева И. Н., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 590.
6. Baird D. C. J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 9, p. 2701.
7. Ханин З. С., Коган Е. Г., Кудрявцев Г. И., Волохина А. В., Лукашева Н. В., Лычагин А. И. Химич. волокна, 1979, № 6, с. 18.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
26.XI.1980

PHASE STATES AND VISCOSITY PROPERTIES OF SOLUTIONS OF POLYMERS AND COPOLYMERS ON THE BASIS OF *p*-PHENYLENE AMIDES IN SULFURIC ACID

*Kulitchikhina T. A., Platonov V. A., Vasil'eva N. V., Kogan Ye. G.,
Kulitchikhin V. G., Kalmykova V. D., Volokhina A. V., Papkov S. P*

Summary

The solutions of poly-*p*-phenylene terephthalamide and copolymers of *p*-phenylene terephthalamide with *p*-benzamide have been studied by viscometry, penetrometry, DTA and polarization microscopy methods. As a solvent the sulfuric acid with content of water from 10 up to 80 weight % was used. The influence of thermodynamic quality of the solvent and of the components ratio in copolymer on the displacement of boundaries of phase equilibria of studied solutions was shown.