

УДК 541.64:539.2:532.77

## СХОДСТВА И РАЗЛИЧИЯ МЕЗОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ И ПЕКОВ: ФАЗОВЫЙ И РЕОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ

Платонов В. А., Куличихин В. Г., Васильева Н. В.,  
Семякина Н. С., Америк Ю. Б.

Поляризационно-оптическим и реологическим методами исследовали изотропные и мезофазные пеки и сопоставили полученные данные с наблюдаемыми для ЖК-растворов жесткоцепных полимеров. На основании проведенного анализа мезофаза пока рассматривается как высоковязкий термотропный ЖК-продукт, не смешивающийся с исходной маловязкой изотропной фазой.

В производстве углеродных материалов перспективно использование каменноугольных и нефтяных пеков, образующих при определенных условиях ЖК-фазу. Общепризнано, что появление в пеке ЖК-фазы обусловлено процессом синтеза конденсированных многоядерных макромолекул, имеющих жесткую двумерную форму с определенным отношением длины к поперечнику и способных к самоупорядочению [1]. Наличие ЖК-фазы (или мезофазы) предопределяют высокую степень графитации пека при последующих высокотемпературных обработках. В общем случае мезофазные пеки можно отнести к полимерным или олигомерным ЖК-системам, поскольку ММ поликонденсационных образований достигает сотен тысяч.

Для полимеров хорошо известны два класса ЖК-систем — лиотропные и термотропные. В первом случае переход в ЖК-состояние достигается в растворе при определенном содержании жестких анизодиметрических макромолекул, обладающих отношением сегмента Куна  $A$  к диаметру цепи  $d$ , превосходящим некоторую критическую для данной системы полимер — растворитель величину. Во втором случае переход в ЖК-состояние происходит в расплаве полимера, причем температурный интервал существования ЖК-фазы в определенной степени зависит от соотношения  $A/d$ . Естественные попытки связать пековые ЖК-фазы с уже известными, либо найти признаки сходства и различия между ними с сохранением за пековой ЖК-фазой (в случае существенных различий) особого статуса. Этому вопросу и посвящена данная работа, в которой поляризационно-оптическим и реологическим методами исследовали различные пеки.

Поляризационно-оптические наблюдения проводили с помощью микроскопа МИН-8 в проходящем и отраженном свете (с использованием насадки отраженного света УВИ) при температурах до 500°. Исследуемый пек тонким слоем ( $<0,15$  мм) помещали в кювету с прозрачными окнами, что позволяло наблюдать высокотемпературные фазовые превращения и получать тонкие слои для последующего исследования при комнатной температуре.

Измерение вязкости при непрерывном сдвиговом деформировании осуществляли с помощью вискозиметра «Реостест-2» и реогониометра ПИРСП-01 [2] с рабочими узлами конус — плоскость, позволяющими проводить измерения при напряжениях сдвига  $10^1$ — $10^4$  Па и нагревателями, работающими при температуре до 350°.

Исследовали изотропные нефтяные пеки различных месторождений (один из пеков был предварительно обработан при 390° в течение 7 ч) и пек с 50%-ным содержанием мезофазы, количество которой было оценено по нерастворимому в пиридине остатку.

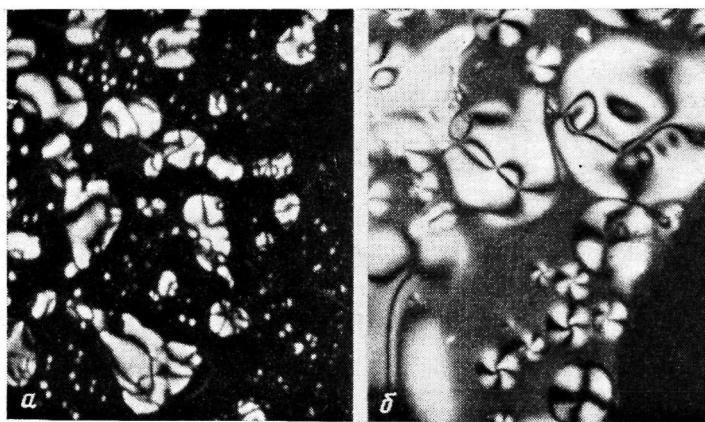


Рис. 1. Образование капель ЖК-фазы в изотропной матрице: в мезофазном пеке (а) и в растворе поли-*n*-бензамида в ДМЛА (б). ×10 (а) и ×800 (б)

Поляризационно-оптические наблюдения показали, что температура образования мезофазы зависит от предыстории исходного пека: в специально обработанных пеках формирование ЖК-фазы начинается при более низких температурах ( $260-300^\circ$ ); пеки без предварительной температурной обработки образуют мезофазу при более высоких температурах —  $360^\circ$  и выше. Понятие «предварительная обработка» носит довольно условный характер, так как большинство используемых пеков представляют собой продукты высокотемпературного воздействия на нефть. Следовательно, исходные пеки, используемые для получения мезофазных продуктов, уже прошли определенную обработку.

В ходе нагревания пека после образования мелкодисперсных, равномерно распределенных центров формирования мезофазы (рис. 1, а) по мере ее накопления начинается укрупнение зерен мезофазы по механизму коалесценции с сохранением в отдельных участках остатков структуры слившихся капель. Наряду с этим происходит монотонное увеличение отдельных капель до их взаимного перекрывания или контакта. Условием образования такой мозаичной структуры является отсутствие потоков расплава.

Формирующаяся в покое текстура мезофазы в пеке достаточно схожа по внешнему виду с текстурой капель ЖК-фазы раствора поли-*n*-бензамида в ДММА при концентрациях, отвечающих узкой двухфазной области диаграммы состояния [3] (рис. 1, б).

Возникновение потоков в пеке приводит к появлению протяженных мезофазных участков, ориентационная структура которых легко наблюдается в поляризованном свете (рис. 2). В малых объемах исследованных образцов возникновение потоков различной интенсивности обусловлено выделением газообразных продуктов (обычно при температуре  $\sim 360^\circ$ ) в результате поликонденсационных процессов, приводящих к увеличению ММ компонентов мезофазы [4]. В месте выделения газообразных продуктов происходит интенсивное накопление мезофазы и ее формирование в виде протяженных участков (рис. 3). Как видно из фотографии образца, обработанного при  $\sim 500^\circ$ , в центре мезофазного участка видны свободные от пека стекла, с которых расплав вытеснен пузырьками выделяющегося газа.

Газовые пузырьки возникают в одном месте с довольно устойчивой периодичностью. Это создает в центре такой области чередование газ — расплав, в результате чего мезофаза наносится на поверхность стекол кюветы. Особенно хорошо видна протяженность такой области и ее анизотропия в отраженном свете. При таких условиях удается получить протяженные участки мезофазы, содержащие хорошо видимые дисклинации (рис. 4). Это обстоятельство позволяет отнести структуру пековой ме-

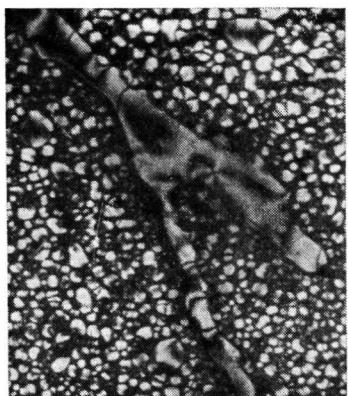


Рис. 2



Рис. 4



Рис. 3

Рис. 2. Образование протяженных участков ЖК-фазы пека с сохранением текстуры слившихся капель.  $\times 100$

Рис. 3. Протяженные участки ЖК-фазы пека в зоне газовыделения. Места интенсивного газовыделения указаны стрелками.  $\times 140$

Рис. 4. Участок пековой ЖК-фазы с дисклинациями.  $\times 700$

зофазы к нематическому типу. Аналогичная структура, как правило, присуща растворам жесткоцепочных полимеров [5].

Микроскопические исследования позволяют ориентировочно оценить соотношения вязкостей изотропной и анизотропной фаз пека. Подвижность изотропной фазы существенно выше, чем подвижность мезофазы. Более определенное подтверждение этому дают реологические исследования пеков. Исходные пеки являются ньютоновскими жидкостями (рис. 5, а), причем достаточно маловязкими. Термообработка в течение 7 ч приводит к накоплению в пеке мезофазы, вследствие чего резко увеличивается абсолютное значение вязкости пека и исчезает область ньютоновского течения. Следует отметить, что до  $250^\circ$  процессы поликонденсации практически не наблюдаются. При температурах  $>250^\circ$  возможно не только выявление имеющейся мезофазы, но и образование новых количеств анизотропной фазы. Вследствие этого форма кривых течения в этих температурных областях (ниже и выше  $250^\circ$ ) существенно различна.

При температуре  $<250^\circ$  пеки в реологическом смысле качественно аналогичны наполненным системам с концентрацией наполнителя ниже уровня, обеспечивающего образование непрерывного каркаса [6]. В то же время для пека с 50% мезофазы даже в этой области температур такой каркас уже сформирован, о чем свидетельствует рост вязкости при малых напряжениях сдвига (близких к пределу текучести), закономерно сдвигающихся в область малых напряжений по мере повышения температуры (рис. 5, в).

Возвращаясь к рис. 5, б, отметим, что при температурах  $250^\circ$  форма кривых течения становится аналогичной той, которая присуща пекам с высоким содержанием мезофазы. В этой области температур возможен переход исходной мезофазы из стеклообразного в текучее состояние, и мы

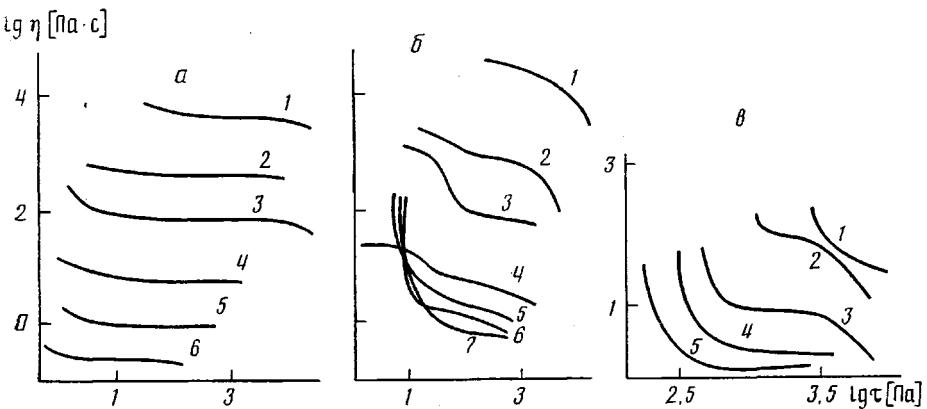


Рис. 5

Рис. 5. Кривые течения исходного пека (а), пека, обработанного при 390° (б), и пека с 50%-ным содержанием мезофазы при различных температурах. а: 75 (1), 84 (2), 94 (3), 115 (4), 136 (5), 157° (6); б: 149 (1), 180 (2), 202 (3), 232 (4), 250 (5), 288 (6), 323° (7); (с): 170 (1), 200 (2), 220 (3), 230 (4) и 250° (5)

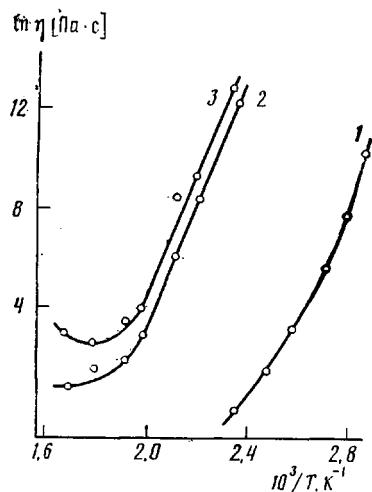


Рис. 6

Рис. 6. Температурная зависимость вязкости исходного пека (1), термообработанного пека при напряжении сдвига 7 (2), и 100 Па (3)

имеем дело с двухфазной жидкостью, в которой доля более вязкой фазы может непрерывно возрастать. Для этих систем существенны межфазные явления, а также ориентационные процессы в диспергированной ЖК-фазе. Такая ситуация была обсуждена недавно [7] для сернокислотных растворов ароматических ПА параптруктуры. В отношении формы кривых течения аналогия в поведении пеков и ЖК-растворов практически полная.

Температурные зависимости вязкости исходного и термообработанного нефтяных пеков показаны на рис. 6. Если для изотропного пека положение кривых в аррениусовых координатах практически не зависит от напряжения сдвига, то для «мезофазных», особенно в области высоких температур, такая зависимость становится существенной. Очевидно, что она обусловлена химическими процессами, приводящими к обогащению пека высоковязкой фазой. В линейной области температурной зависимости вязкости наблюдается высокое значение энергии активации течения (~200 кДж/моль).

Итак, анализ полученных экспериментальных данных позволяет отчетливо увидеть признаки сходства и отличия лиотропных полимерных и пековых ЖК-систем. Двухфазность в некотором интервале температур и времен, по-видимому, является определяющим сходством в обеих системах. Действительно, и в том и в другом случае в однофазной низковязкой жидкости при нагревании начиная с некоторой температуры появляется новая жидккая фаза, доля которой по мере повышения температуры постоянно увеличивается вплоть до полного перехода системы в новое фазовое состояние. На температурных зависимостях вязкости по-

явлению новой фазы отвечает повышение вязкости, а завершению фазового перехода соответствует максимум вязкости, причем в случае растворов такой переход обратим [3, с. 172]. Это объясняется тем, что для ЖК-растворов жесткоцепных полимеров наличие двухфазного коридора на диаграмме состояния по концентрационной и температурной шкалам термодинамически обусловлено [3]. Температурно-концентрационные параметры, отвечающие появлению ЖК-фазы и полному исчезновению изотропной фазы, связаны с отношением  $A/d$ , т. е. с жесткостью макромолекул и особенностями взаимодействия полимер — растворитель.

В пеках химические реакции, протекающие в определенном температурно-временном диапазоне, приводят к дегидрогенизации и конденсации полиядерных продуктов. Укрупнение ламеллярных образований с достижением ими определенной степени анизометрии вызывает появление анизотропной фазы. Таким образом, формирование ЖК-фазы в том и другом случаях зависит от геометрических характеристик макромолекул.

Различие сравниваемых ЖК-систем состоит в том, что в лиотропной системе ЖК-фаза представляет собой раствор определенной концентрации, пековая ЖК-фаза однокомпонентная, не разбавлена низкомолекулярными веществами. Перевести ее в изотропное состояние не удается ни повышением температуры, ни охлаждением. Здесь уместно отметить, что термотропные ЖК-полимеры в отличие от мезофазы пека повышением температуры могут быть термодинамически обратимо переведены в изотропное состояние. Необратимость пековой мезофазы необходимо учитывать при реологических исследованиях, поскольку в условиях формирования мезофазы невозможно воспроизвести реологические свойства образца, соответствующие предыдущим температурно-временным параметрам системы.

Основное различие реологических характеристик таких ЖК-систем состоит в относительной вязкости ЖК-фазы. Если в растворах вязкость ЖК-фазы ниже вязкости изотропной фазы, то в пеках наблюдается обратное соотношение вязкостей. По этой причине температурно-обратимый рост вязкости при нагревании ЖК-растворов объясняется накоплением изотропной фазы. В пеках, наоборот, накопление ЖК-фазы сопровождается повышением вязкости. Для этой системы обратимый термотропный переход, по-видимому, принципиально невозможен.

Вопрос о разных относительных вязкостях изотропной и ЖК-фазы для растворов полимеров и пеков отражает прежде всего различие ММ индивидуальных ЖК-образований в том и другом случаях. В лиотропных системах в изотропной и в ЖК-фазе присутствуют практически одни и те же макромолекулы (эффектом фракционирования в общем случае можно пренебречь), поэтому различие вязкости определяется только повышенной способностью ЖК-фазы к ориентации в потоке. В пеках ЖК-фаза содержит гораздо более «тяжелые» молекулы, чем изотропная фаза. И тогда, несмотря на ориентацию при течении, гидродинамическое сопротивление в таких системах оказывается более высоким, чем для разориентированных олигомерных молекул изотропной фазы.

Таким образом, за пековой ЖК-фазой следует сохранить особый статус и рассматривать ее как высоковязкий термотропный ЖК-продукт, не смешивающийся с исходной маловязкой изотропной фазой и вследствие этого образующий эмульсию различной степени дисперсности на начальных стадиях процесса поликонденсации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Brooks J. D., Taylor G. H. // Carboil. 1965. V. 3. № 2. P. 185.
2. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Кулапов А. К. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
3. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., 1977. С. 240.
4. Barr J. B., Shwastik S., Didchenko R., Lewis J. C., Lewis R. T., Singer L. S. // Appl. Polym Symp. 1976. № 29. P. 161.
5. Платонов В. А., Литовченко Г. Д., Белоусова Т. А., Милькова Л. П., Шаблыгин М. В., Куличихин В. Г., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 221.

6. Виноградов Г. В., Плотников Е. П., Забугина М. П., Борисенкова Е. К. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 211.
7. Куличихин В. Г., Платонов В. А., Браверман Л. П., Рождественская Т. А., Конган Е. Г., Васильева Н. В., Волохина А. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2537.
8. Куличихин В. Г., Васильева Н. В., Серова Л. Д., Платонов В. А., Милькова Л. П., Андреева И. Н., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Панков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 590.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
2.VI.1987

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

**RESEMBLANCES AND DIFFERENCES OF MESOPHASE  
POLYMER SOLUTIONS AND PITCHES:  
PHASE AND RHEOLOGICAL APPROACHES**

**Platonov V. A., Kulichikhin V. G., Vasil'eva N. V.,  
Semyakina N. S., Amerik Yu. B.**

**S u m m a r y**

Isotropic and mesophase pitches have been studied by polarization-optical and rheological methods. The obtained data are compared with those observed for LC solutions of rigid polymers. The performed analysis permits to consider the pitch mesophase as the high-viscous thermotropic LC product being not mixed with the initial low-viscous isotropic phase.