

© 1989 М. М. Иовлева, В. Н. Смирнова, Г. Е. Прозорова

ВЕРХНЯЯ И НИЖНЯЯ КРИТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ
СМЕШЕНИЯ РАСТВОРОВ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

На основании экстремального характера температурных зависимостей вторых вириальных коэффициентов, полученных из данных светорассеяния поли-*n*-фенилентерефталамида и полиамидбензимидазола, растворенных в серной кислоте, а также аналогичных зависимостей гетерогенности умеренно концентрированных растворов этих же полимеров сделан вывод о наличии ВКТС и НКТС изотропных растворов этих полимеров. В соответствии с этим на обобщенной диаграмме фазовых равновесий в системе жесткоцепной ароматический ПА – растворитель обозначены участки бинодалей.

Одной из сложнейших известных фазовых диаграмм систем полимер – растворитель является обобщенная схематическая фазовая диаграмма ПА ароматического строения [1]. Она построена на основании большой совокупности экспериментальных данных, полученных различными методами, и неоднократно обсуждалась при рассмотрении фазовых превращений в растворах ароматических ПА [2, 3]. Эта диаграмма воспроизведена на рис. 1. Она характеризует температурно-концентрационные границы существования трех фазовых состояний системы полимер – растворитель: аморфного (изотропные растворы), ЖК (анизотропные растворы) и кристаллического с его разновидностью – кристаллосольватами. Из этих трех фазовых состояний, присущих системам, состоящим из жесткоцепного ароматического ПА и растворителя, оказались наиболее изученными к настоящему времени ЖК- и кристаллическое состояния. Аморфное состояние, т. е. изотропные растворы, исследовали главным образом только как исходное состояние в фазовых превращениях, приводящих к образованию ЖК- и кристаллической фаз. Поэтому для изотропных растворов ароматических ПА остаются до сих пор невыясненными такие существенные и обычно подробно изучаемые в случае изотропных растворов любых полимеров вопросы, как наличие ВКТС и НКТС. Эти температуры, как известно, отвечают верхней и нижней температурам бинодалей, соответственно ниже и выше которых однофазный раствор разделяется на две аморфные фазы.

В настоящей работе приводятся данные относительно ВКТС и НКТС для изотропных растворов поли-*n*-фенилентерефталамида (**ПФТА**) и полиамидбензимидазола (**ПАБИ**).

Исследовали разбавленные (0,3–2 кг/м³) и умеренно концентрированные (40–60 кг/м³) изотропные растворы ПФТА и ПАБИ в 98%-ной серной кислоте.

Для получения данных о ВКТС и НКТС изучали светорассеяние разбавленных растворов в интервале температур 20–90° на приборе ФПС-3 и интегральную мутность умеренно концентрированных растворов с помощью ФЭК-М, оборудованного обогреваемыми герметичными кюветами. Из данных светорассеяния разбавленных растворов определяли вторые вириальные коэффициенты A_2 с помощью диаграмм Зиммы в диапазоне температур 20–90°, а затем строили зависимости A_2 от температуры. Нагревание растворов до 90° не сопровождается деструкцией макромолекул: ММ, опредляемые по светорассеянию при 20° до и после нагревания разбавленных растворов, практически не изменяются. Образец ПФТА имел $M=5,1 \cdot 10^4$, а ПАБИ – $6,0 \cdot 10^4$. Интегральную мутность умеренно концентрированных растворов определяли в диапазоне температуры, не превышающей 80°.

Температурные зависимости A_2 представлены на рис. 2. Как видно, зависимости A_2 от температуры имеют отчетливо выраженный экстремальный характер. Принимая во внимание, что A_2 является мерой термо-

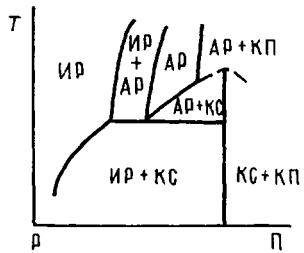


Рис. 1

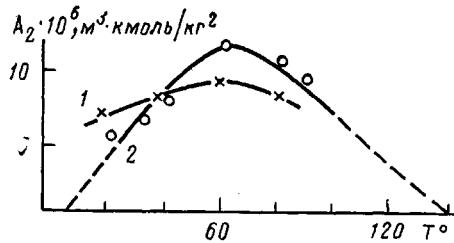


Рис. 2

Рис. 1. Схематическая обобщенная диаграмма фазового равновесия в системе жесткоцепной ароматической ПА (П) – растворитель (Р): ИР – изотропные растворы, АР – анизотропные растворы, КП – кристаллический полимер, КС – кристаллосольват

Рис. 2. Температурные зависимости вторых вириальных коэффициентов для ПФТА (1) и ПАБИ (2), растворенных в серной кислоте

динамического сродства между полимером и растворителем, правомочно полученные температурные зависимости рассматривать как отображение изменения растворимости ПАБИ и ПФТА с температурой. Другими словами, растворимость исследуемых полимеров изменяется с температурой также по кривой с максимумом.

Экстремальный характер любой зависимости служит, как правило, свидетельством того, что он определяется влиянием противоположно действующих факторов. Такие противоположно действующие на растворимость полимера факторы могут проявляться при наличии НКТС и одновременно ВКТС. Для конкретно обсуждаемых растворов они, судя по положению максимумов, находятся в области не очень высоких (для НКТС) и не очень низких (для ВКТС) температур. Положение этих областей можно ориентировочно оценить, экстраполируя правую и левую ветви зависимостей A_2 до пересечения с осью абсцисс, т. е. в условия, когда $A_2=0$, что, согласно теории, должно иметь место при достижении НКТС и ВКТС.

Такая экстраполяция, в частности для раствора ПАБИ в серной кислоте, как видно из рис. 2, показывает, что НКТС должна располагаться в области 140° , а ВКТС – при температурах, близких к 0° . Эта оценка представляется полезной и потому, что позволяет в известной мере уточнить, о какой НКТС идет речь: НКТС-II обусловленной разрушением при нагревании водородных связей между полимером и растворителем, или НКТС-I, связанной с различием температурных коэффициентов изменения парциальных объемов полимера и растворителя и обнаруживаемой обычно при нагревании до очень высоких температур, превышающих, как правило, температуру кипения растворителя. Согласно полученной оценке ($\sim 140^\circ$), НКТС находится значительно ниже температуры кипения серной кислоты и поэтому ее следует принять за НКТС-II.

Аналогичную процедуру оценки для растворов ПФТА в серной кислоте предпринять более затруднительно из-за меньшего числа полученных экспериментальных точек на зависимости A_2 от температуры. Повидимому, не будет большого допущения, если принять, что для этих растворов температурные области расположения НКТС и ВКТС не очень сильно отличаются от случая раствора ПАБИ в серной кислоте.

Дополнительным аргументом в пользу сделанного заключения могут служить данные по температурной зависимости интегральной мутности умеренно концентрированных растворов (рис. 3). Эти зависимости также имеют экстремальный характер. Приводя эти данные в качестве дополнительного свидетельства наличия НКТС и ВКТС, необходимо отметить, что для умеренно концентрированных растворов на интегральную мутность могут оказывать влияние помимо факторов, обуславливающих

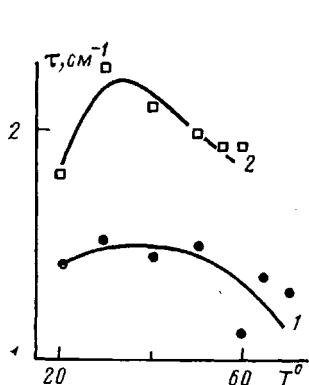


Рис. 3

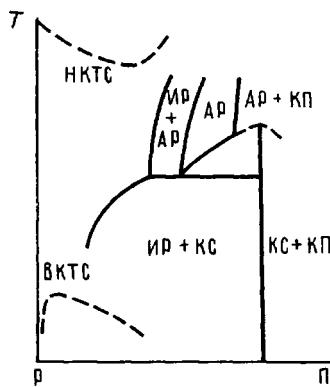


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости интегральной мутности τ сернокислотных растворов ПФТА с концентрацией 40 (1) и 60 $\text{кг}/\text{м}^3$ (2)

Рис. 4. Схематическая обобщенная диаграмма фазового равновесия в системе жесткоцепной ароматический ПА (Π) – растворитель (P) с бинодалами в координатах температура (T) – состав системы, включающей ИР, АР, КП и КС

НКТС и ВКТС, и другие обстоятельства, в том числе и своего рода подготовка (зарождение новой фазы) раствора к фазовому превращению, например, типа изотропный раствор – ЖК-раствор, зависящему от концентрации. Такое превращение в растворах ПФТА при концентрации $>60 \text{ кг}/\text{м}^3$ приводит к образованию отчетливо двухфазной системы. Кроме того, умеренно концентрированные растворы могут содержать некоторое количество недорасторившихся дисперсных полимерных частиц, вносящих свой вклад в интегральную мутность раствора. В связи с отмеченным установление характера температурной зависимости интегральной мутности умеренно концентрированных растворов осложняется и, по-видимому, вследствие этого положение максимума может даже быть несколько иным (по температуре) по сравнению с разбавленными растворами одного и того же полимера.

Несмотря на отмеченные обстоятельства, представляется все же возможным расценивать данные рис. 3 как определенное подтверждение данных о НКТС и ВКТС, полученных при исследовании разбавленных растворов ПФТА и ПАБИ.

В соответствии с рассмотренными результатами фазовую диаграмму (рис. 1) целесообразно дополнить схематическим изображением участков бинодалей в области изотропных растворов (рис. 4), так что обобщенная диаграмма фазовых равновесий системы жесткоцепной ароматический ПА – растворитель приобретает еще более сложный характер, чем считалось до сих пор. Хотя непосредственное достижение условий ВКТС и НКТС практически затруднено, поскольку НКТС располагается выше температуры деструкции полимера в сернокислотных растворах, а ВКТС – ниже точки замерзания серной кислоты, тем не менее влияние ВКТС и НКТС на поведение растворов может сказываться еще задолго до достижения критических температур смешения. В этой связи при изменениях температуры изотропных растворов или при введении в них осадителя из-за приближения к одной и (или) удаления от другой критической температуры должна изменяться гетерогенность растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 109.
2. Иовлева М. М., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
3. Папков С. П., Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Волохина А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 677.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
15.03.89

УДК 541.64:543.422.27:542.952

© 1989 С. А. Павлов, Е. А. Рагольская, А. А. Абышев, Э. Н. Телешов

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ МАКРОРАДИКАЛОВ РОСТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПРИ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА К ФТОРОПЛАСТУ Ф-42

Методом ЭПР-спектроскопии изучена молекулярная подвижность макрорадикалов роста, стабилизирующихся в процессе пострадиационной прививочной полимеризации метилметакрилата к сополимеру тетрафторэтилен- α -винилиденфторида. Оценку параметров подвижности (времен корреляции τ и энергии активации E) проводили по форме ЭПР-спектров перекисных радикалов, полученных взаимодействием концевых ПММА-радикалов с молекулярным кислородом. Значения τ и E для радикалов потерявших способность к росту цепей, и радикалов на начальной стадии реакции, оказываются близкими. Наблюдаемый эффект уменьшения скорости роста цепей по мере увеличения их материальной длины объясняется падением истинной реакционной способности макрорадикалов, а не такими физическими причинами, как, например, затруднение диффузии мономера к ним.

Радикальная полимеризация метилметакрилата (ММА), а также других производных метакриловой кислоты, протекающая в гетерогенных условиях, сопровождается интересным явлением стабилизации растущих макрорадикалов в ходе процесса [1–4]. Концентрация стабилизованных радикалов при этом может достигать весьма высоких значений, достаточных для их непосредственного наблюдения методами ЭПР-спектроскопии. Такой эффект был обнаружен и для радиационной прививочной полимеризации MMA к полимерам [4, 5]. В настоящей работе указанное явление наблюдали при пострадиационной прививочной полимеризации MMA из газовой фазы к сополимеру тетрафторэтилена с винилиденфторидом.

Одна из причин указанного явления – резкое уменьшение (практически до нуля) скорости квадратичного обрыва цепей, обусловленное пространственной изоляцией и закреплением макрорадикалов в полимерной матрице. Другим и, по-видимому, наиболее интересным аспектом рассматриваемой проблемы является также весьма резкое падение наблюдавшейся скорости роста кинетических цепей (при постоянной концентрации мономера в газовой фазе). В кинетическом плане это падение скорости можно рассматривать как обрыв первого порядка по концентрации радикалов. В литературе получила распространение точка зрения о физической природе данного эффекта, согласно которой потеря активности растущего центра связана с такими факторами как затруднение диффузии к нему мономера («самозахоронение» [3, 4]), образование в ходе полимеризации структур повышенной плотности, а также спищих структур [3] и т. п. Однако, по нашему мнению, не следует считать, что причины указанного эффекта окончательно установлены. Это связано, в первую очередь, с тем, что в настоящее время в литературе практически полностью отсутствуют прямые данные о каких-либо конкретных свойст-