

УДК 541.64:532.77

## ДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ И ВОЛОКОН АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ<sup>1</sup>

© 2008 г. М. М. Иовлева

Общество с ограниченной ответственностью "ЛИРСОТ"  
141009 Мытищи Московской обл., ул. Колонцова, 5

Поступила в редакцию 21.06.2007 г.

Принята в печать 28.01.2008 г.

Получены и проанализированы данные о денситометрических свойствах растворов и волокон для двух представителей класса ароматических полиамидов – поли-*n*-фенилентерефталамида и сополимера, состоящего из его звеньев и звеньев полиамидбензимидазола. Концентрационные линейные зависимости плотности растворов поли-*n*-фенилентерефталамида в серной кислоте в интервале исследованных концентраций полимера 3–19 мас. % имеют разрывы, соответствующие концентрационным границам фазовых состояний – жидкокристаллического и кристаллосольватного. Волокно Армос отличается низкими значениями суммарной максимальной пористости при всех исследованных условиях получения. Это расценивается как один из факторов, благоприятных для проявления уникальных, в частности прочностных, свойств волокон.

Исследования, посвященные специально вопросу плотности полимеров и волокон, проводятся сравнительно редко. Чаще встречаются отдельные сведения о конкретных значениях плотности, необходимых либо для расчетов некоторых других показателей, либо для полноты характеристики комплекса свойств полимера или изделий из него. Среди редких работ по изучению непосредственно плотности полимеров следует назвать статью [1]. Это исследование, выполненное в самые первые годы развития науки о полимерах, не утратило своей значимости и в настоящее время. В нем авторы, применив классический пикнометрический метод определения плотности растворов полимеров в специально подобранных растворителях, так называемых гидрированных мономерах, получили интересные результаты о плотности упаковки полимеров. Для представителей полимеров в высокоэластическом состоянии (ПИБ) и в стеклообразном (ПС) удалось обнаружить явные различия в сжатии при растворении. В то время как существенное сжатие наблюдается при растворении ПС и его сополимеров, в случае ПИБ отмечено очень

незначительное сжатие. Другими словами, авторы показали, что чем более рыхло упакован полимер, тем большее сжатие может происходить при его растворении. Это исследование убедительно свидетельствует о том, что изучение плотности полимеров может давать ценные знания относительно полимерной структуры и особенностей ее поведения в самых различных условиях.

В последние десятилетия круг синтезированных полимеров существенно расширился, в том числе благодаря интересному классу ароматических полиамидов типа поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), полиамидбензимидазола (ПАБИ) и т.д., отличающихся уникальной способностью к упорядочению различного уровня, как в растворах, так и в твердом состоянии, в частности в волокнах. Для таких полимеров и волокон специальные денситометрические исследования, нацеленные не только на измерение конкретных численных значений плотности, сколько на выяснение непосредственно структуры, представляют большой интерес с теоретической и практической точек зрения.

В данной работе исследованы денситометрические свойства растворов ПФТА в серной кислоте, а также плотность волокна Армос (сополимер фенилентерефталамида и амидбензимидазола) в зависимости от некоторых условий получения.

<sup>1</sup>Статья посвящена 50-летию кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета, основанной Анной Александровной Тагер.

E-mail: iovleva1@rambler.ru (Иовлева Маргарита Михайловна).

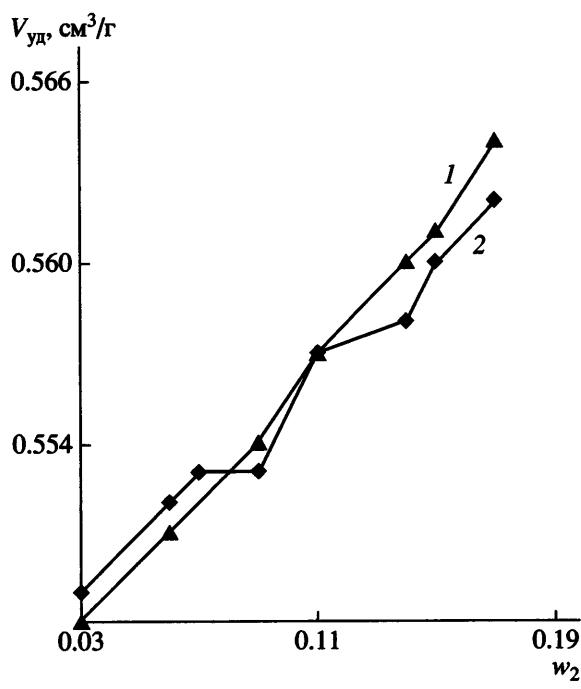


Рис. 1. Зависимость удельного объема  $V$  растворов ПФТА в серной кислоте от массовой доли полимера  $w_2$ : 1 – аддитивные значения, 2 – экспериментальные данные.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плотность растворов ПФТА определяли пикнометрическим методом в 98%-ной серной кислоте.<sup>2</sup>

Концентрация ПФТА в растворах изменялась от 3 до 19%. Плотность волокон измеряли по гелию на приборе “AccuPyc 1330”, а также флотационно в смесях  $\text{CCl}_4$  с *n*-гептаном. Результаты приведены на рис. 1. Для расчета аддитивных значений удельных объемов растворов использовали плотность ПФТА 1.45 г/см<sup>3</sup> и плотность серной кислоты 1.836 г/см<sup>3</sup>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 1 следует, что аддитивные значения удельного объема растворов в интервале исследованных концентраций могут немного отличаться от экспериментальных значений. Эта картина на первый взгляд похожа на результаты для ПС и ПИБ, когда аддитивные значения удельного объема несколько превышали опытные. Однако дан-

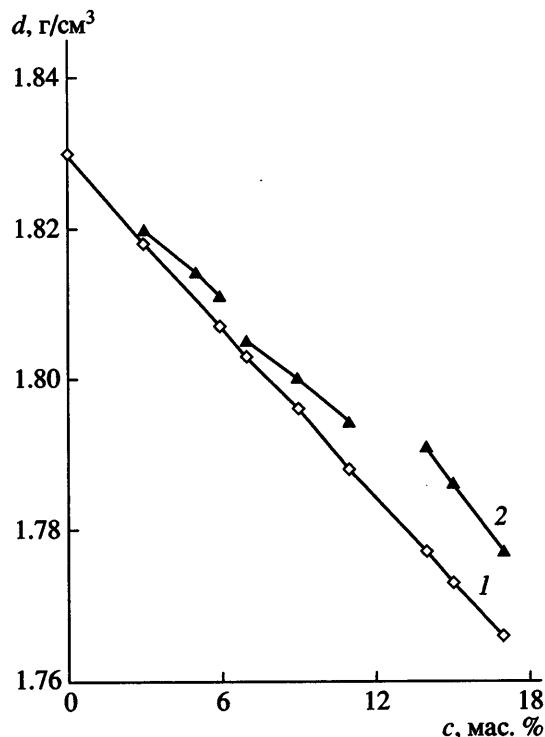


Рис. 2. Зависимость плотности растворов ПФТА в серной кислоте от концентрации полимера  $c$ : 1 – аддитивные значения, 2 – экспериментальные данные.

ные в случае растворов ПФТА нельзя истолковать аналогично ПС и ПИБ только вследствие изменения плотности упаковки полимера. Для ПФТА необходимо, очевидно, принимать во внимание три фактора, способные влиять на изменение объема при растворении полимера [1]. Это – разница в энергии взаимодействия компонентов в изолированном состоянии и в растворе; разница между молекулярными размерами компонентов; разница в плотности упаковки молекул. С учетом хорошо известных данных о том, что ПФТА с серной кислотой взаимодействует, образуя сольватные комплексы, ЖК-растворы и кристалло-солваты [2], можно предполагать, что первый из упомянутых выше факторов играет особенно большую роль. Подтверждением этого может служить характер зависимости непосредственно плотности растворов ПФТА от их концентрации (рис. 2). Непрерывная линейная зависимость наблюдается для трех интервалов концентрации растворов: 3–6, 7–12 и 14–17%. Иначе говоря, линейная зависимость плотности растворов имеет разрывы при некоторых концентрациях. Данный факт аналогичен результатам изучения Менделе-

<sup>2</sup> Измерение выполнено С.Г. Ефимовой.

евым [3] плотности водных растворов серной кислоты, а также этанола в зависимости от их концентрации. Именно разрывы линейных зависимостей денситометрических показателей растворов от состава Менделеев рассматривал как свидетельство взаимодействий, приводящих к образованию водных гидратов и серной кислоты, и этанола.

Принимая во внимание приведенные результаты, можно предполагать, что подобные явления происходят в растворах ПФТА в серной кислоте. Хорошо известно, что амидные группы полимера ПФТА протонируются в серной кислоте, а возникшие положительные заряды на макромолекулах обусловливают взаимодействие с противоионами кислоты, и таким образом возникают сольватные комплексы между ПФТА и серной кислотой [4].

По-видимому, состав комплекса полимер–рассорвитель может быть различным в разных концентрационных областях, в частности соответствующих разным фазовым состояниям сернокислотных систем ПФТА: изотропному, жидкокристаллическому и кристаллосольватному [2]. ЖК-растворы ПФТА с  $M \sim 30 \times 10^3$  образуются в серной кислоте при концентрации полимера порядка 6 мас. %. Исходя из этого, можно принять, что первый разрыв линейной зависимости плотности растворов ПФТА в серной кислоте (рис. 2) находится в области пограничной концентрации между изотропным раствором и двухфазной системой (изотропный раствор + жидкий кристалл). Второй разрыв, судя по значению концентрации ПФТА в растворе (12–14%), связан с образованием кристаллосольватов в ЖК-растворе. Представленные данные позволяют считать, что характер концентрационной зависимости плотности растворов ПФТА в серной кислоте, аналогично растворам поли-*n*-бензамида в ДМАА с LiCl [5], отражает основное своеобразие взаимодействий полимера и растворителя, вычленяя границы областей существования жидкких кристаллов и кристаллосольватов.

Приведенные данные хорошо коррелируют с результатами изучения фазовой диаграммы системы ПФТА– $\text{H}_2\text{SO}_4$  [6]. На рис. 3 воспроизведен общий вид этой фазовой диаграммы. Она описывает три фазовых состояния в системе ПФТА– $\text{H}_2\text{SO}_4$ : изотропные растворы, жидккие кристаллы

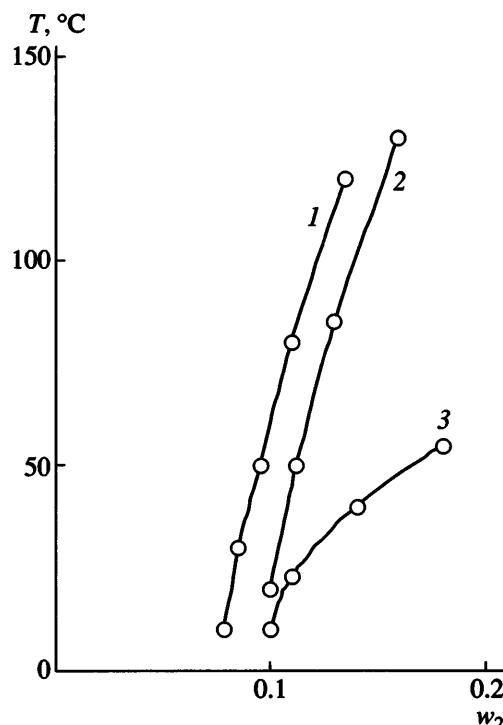


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы ПФТА–серная кислота: 1, 2 – кривые составов существующих изотропной (1) и ЖК-фаз (2); 3 – кривая перехода ЖК-раствора в твердое состояние.

и так называемое твердое состояние растворов. В коридоре, образованном пограничными линиями между изотропными и ЖК-растворами, существуют две фазы (изотропная и ЖК). Рисунок показывает, что при температурах, близких к комнатной, граница перехода изотропных растворов в ЖК-растворы находится в области 0.06–0.07 массовых долей ПФТА. При более высоких значениях массовой доли ПФТА (0.11–0.12) ЖК-растворы затвердевают. Такое затвердевание, как было показано рентгенографически [7], обусловлено образованием кристаллосольватов.

Сопоставив значения граничных концентраций фазовой диаграммы ПФТА– $\text{H}_2\text{SO}_4$  и концентраций разрывов на зависимости плотности от состава растворов ПФТА (рис. 2), можно убедиться, что эти значения одного порядка. Данное обстоятельство позволяет считать, что разрывы на зависимости плотности растворов ПФТА в серной кислоте от состава связаны с фазовыми превращениями.

Приведенный материал денситометрического исследования растворов ПФТА в серной кислоте,

Плотность\* и суммарная максимальная пористость волокон Армос в зависимости от условий получения

Образец	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Суммарная максимальная пористость $W_{\max}$ , см <sup>3</sup> /г	
	по гелию	по флотационной жидкости	по гелию	по флотационной жидкости
1	1.357 1.359	1.359	0.07	0.07
2	1.418 1.417 1.419	1.401 1.401	0.04	0.05
3	1.433	1.429	0.03	0.03
4	1.430	1.435	0.03	0.03

\* Измерения плотности выполнены Л.Я. Коноваловой и Г.С. Негодяевой.

подобно цитированной работе [1], показывает, что возможности десигнотометрии, относительно простого с методической точки зрения метода, для раскрытия структуры полимерных объектов могут быть гораздо шире, чем кажется на первый взгляд. Именно в этой связи представляется интересным понимание на основе данных десигнотометрии структуры волокна в аспекте пористости, трудно определяемой прямыми методами.

Из растворов ПФТА и его сополимеров, в частности состоящих из звеньев ПФТА и ПАБИ, получают волокна с уникальными прочностными и другими свойствами. Нами предпринято изучение плотности сополимерного (ПФТА + ПАБИ) волокна Армос в зависимости от некоторых условий его получения. Были взяты образцы сухих волокон с так называемой первой стадии формования, т.е. после осадительной ванны и приема волокна на первую галету (образцы 1); образцы волокон, прошедших технологическую переработку до начала термических воздействий (образцы 2); термообработанные (образцы 3) и термовытянутые образцы (образцы 4). В таблице приведены результаты определения плотности перечисленных выше образцов волокон. Таблица позволяет прежде всего сопоставить значения плотностей, полученные двумя способами для образцов каждой стадии изготовления. Как видно,

значения плотности образцов 1 первой стадии изготовления, измеренной двумя способами, хорошо совпадают. Образцы 2 имеют плотность по гелию более высокую по сравнению с флотационной плотностью. Небольшая разница между значениями плотности двух методов наблюдается для образцов 3 и 4.

При анализе этих результатов имеет смысл учесть, что плотность волокон антибатно связана с пористостью их структуры. Поэтому заметные различия, выявленные двумя методами в значениях плотности образцов 2, можно объяснить различной доступностью пористой структуры для гелия и флотационной жидкости. При этом значениям плотности по гелию, очевидно, следует отдать предпочтение как более достоверным при оценке структуры.

Интересно проследить за изменением плотности образцов в зависимости от стадии их изготовления при одном и том же методе измерения. Из таблицы следует, что плотность образцов от стадии 1 к стадии 4 возрастает, согласно измерениям как по гелию, так и по флотационной жидкости. Такая картина вполне предсказуема, если принять во внимание основные представления о структурообразовании волокон, изготавляемых по способу осаждения из раствора с последующими термическими воздействиями. Не вдаваясь в подробности, достаточно заметить, что процесс осаждения полимера из раствора всегда связан с фазовым распадом и возникновением в той или иной мере пористой структуры. Дальнейшие термические воздействия обусловливают преобразование такой структуры, как правило, в более упорядоченную, более плотную и соответственно менее пористую, как-то ЖК- или кристаллическую структуру.

Общие рассуждения о пористости структуры можно конкретизировать для исследованных образцов, произведя некоторые расчеты с использованием данных о плотности полимеров. Для этого по химическим формулам и соотношению составляющих звеньев ПФТА и ПАБИ в сополимере ПАБИ по групповым вкладам [8] было рассчитано теоретическое значение плотности сополимера.

Вначале определили плотность ПФТА, ПАБИ, сополимера ПАБИ в аморфном стеклообразном состоянии, а затем, используя предлагаемый в работе [8] коэффициент, рассчитали теоретическую плотность сополимера ПАБИ при упорядоченной структуре. При этом сделано допущение, что коэффициент имеет одинаковое значение для кристаллической и ЖК-структур. Такое допущение может, по-видимому, несколько завышать результат расчета для ЖК-структур. Теоретическое значение плотности сополимера ПАБИ получилось 1.50 г/см<sup>3</sup>.

При известных значениях теоретической и экспериментальной плотности можно оценить суммарную максимальную пористость [9]:

$$W_{\max} = 1/d_s - 1/d_t,$$

где  $W_{\max}$  – суммарная максимальная пористость,  $d_s$  – экспериментальная плотность,  $d_t$  – теоретическая (рассчитанная или рентгеновская) плотность.

Оцененные значения  $W_{\max}$  волокон Армос приведены в таблице. Полученные результаты представляются достаточно разумными как при рассмотрении их в зависимости от стадий технологического процесса, так и при сравнении  $W_{\max}$  на конечной стадии со значением  $W_{\max}$ , полученным для волокна из ПФТА при использовании изложенной выше схемы расчета теоретической плотности. Для ПФТА теоретическое значение плотности, в случае кристаллического состояния, получается 1.49 г/см<sup>3</sup>. Это значение соответствует приводимой в литературе рентгеновской плотности ПФТА [10]. Экспериментальные значения плотности волокна ПФТА по нашим измерениям, а также по данным других авторов, лежат в интервале 1.44–1.45 г/см<sup>3</sup>. Тогда значение  $W_{\max}$  ПФТА, хорошо кристаллизующегося, получается, как следовало ожидать, несколько ниже, чем для сополимерного волокна Армос, а именно 0.02 см<sup>3</sup>/г.

Найденные значения (0.03–0.07 см<sup>3</sup>/г) суммарной максимальной пористости волокон Армос свидетельствуют о довольно низкой пористости их структуры. На это указывают также значения суммарной удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$ , определяемой по сорбции инертных сорбатов (криптона,

аргона). Величина  $S_{\text{уд}}$  волокон Армос не превышает 0.2 м<sup>2</sup>/г [11].

Непористая структура волокон Армос несомненно является одним из благоприятных факторов для проявления уникально высоких механических, в частности прочностных, свойств. Прочность волокон Армос достигает 450–500 кг/мм<sup>2</sup>.

Таким образом, изложенные результаты денситометрических исследований позволили более и глубже познать структуру растворов и волокон ароматических полиамидов, представителей одного из перспективных классов полимеров для науки и практики.

Автор выражает большую благодарность О.Е. Бородиной и Л.Я. Коноваловой за помощь в подготовке статьи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А., Смирнова А., Сысуева Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1958. Т. 1. № 1. С. 135.
2. Иовлева М.М., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
3. Менделеев Д.И. // Сочинения. Л.: ОНТИ, 1937. Т. IV. С. 404.
4. Иовлева М.М., Прозорова Г.Е., Смирнова В.Н., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2092.
5. Ельяшевич Г.К., Куличихин В.Г., Куличихин С.Г., Малкин А.Я., Фихман В.Д., Френкель С.Я. // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкина, С.П. Папкова. М.: Химия, 1980. С. 280.
6. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. С. 240.
7. Платонов В.А. Дис. ... канд. хим. наук. Мытищи: НПО "Химволокно", 1978.
8. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 414.
9. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. С. 544.
10. Northolt M.G., van Aartsen J.J. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1973. V. 11. № 5. P. 333.
11. Коновалова Л.Я., Негодяева Г.С., Иовлева М.М. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 12. С. 2191.

## Densimetric Study of Solutions and Fibers Based on Aromatic Poly(amides)

М. М. Иовлева

OOO Lirsof,  
ul. Kolontsova 5, Mytishchi, Moscow oblast, 141009 Russia  
e-mail: iovleval@rambler.ru

**Abstract**—The densimetric characteristics of solutions and fibers are obtained and analyzed for two aromatic poly(amides) poly(*p*-phenylene terephthalamide) and a copolymer composed of poly(*p*-phenylene terephthalamide) and poly(amide benzimidazole) units. For poly(*p*-phenylene terephthalamide) solutions in sulfuric acid in the concentration interval ranging from 3 to 19 wt %, the linear concentration dependences of density show the points of discontinuity, which correspond to the concentration boundaries of phase states: liquid crystalline and crystal solvate states. Under all of the processing conditions under study, Armos fibers are characterized by a low level of overall maximum porosity. This factor seems to be advantageous from the viewpoint of strength characteristics and other unique properties of fibers.