

**ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ВОЛОКОН
ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ**

***С. Г. Ефимова, А. Н. Сокира, М. М. Иовлева,
С. И. Бандурян, С. П. Панков***

В последнее время уделяется большое внимание растворам предельно-жесткоцепных полимеров, способных при достижении определенной концентрации переходить в жидкокристаллическое состояние. Естественно ожидать, что осаждение полимеров из таких растворов может приводить к образованию специфических структур, отличных от структуры гибкоцепных полимеров. Это должно найти отражение в свойствах выделенных из растворов полимеров, что имеет большое практическое значение для получения волокон и пленок с особыми механическими характеристиками (в частности с высокой прочностью).

Действительно, при сопоставлении свойств волокон, полученных из анизотропных растворов жесткоцепных полимеров типа поли-*n*-бензамида (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), и волокон, сформованных из растворов других полiamидов, таких как поликапроамид (ПКА), полигексаметилентерефталамид (ПГТА) и поли-4,4'-дифениленсульфонтерефталамид (ПДСТА), имеющих более гибкие цепи и не обладающих свойством перехода в растворенном состоянии в анизотропные (жидкокристаллические) системы, было обращено внимание [1] на тот факт, что волокна из жесткоцепных полимеров имеют очень плотную структуру с мало развитой удельной поверхностью. В настоящем сообщении представлены результаты изучения степени набухания свежесформованных волокон и сорбционной способности готовых волокон, полученных из перечисленных выше полимеров.

Волокна формовали из сернокислотных растворов в ДМАА в осадительную ванну, состоящую из смеси растворителя с водой или чистой водой. Первичное набухание (количество жидкости, удерживаемой свежесформованным волокном) определяли весовым методом после удаления избытка жидкости фильтровальной бумагой. Удельную поверхность $s_{уд}$ и суммарный объем пор W_e готовых волокон, подвергнутых сушке, рассчитывали по сорбционным данным (сорбат — криpton), полученным по методу, описанному в [2] (таблица).

**Первичное набухание и сорбционные характеристики некоторых полiamидных волокон
(Осадительная ванна — вода)**

	Растворитель *											
	серная кислота						ДМАА					
	ПКА	ПГТА	ПБА	ПФТА			ПДСТА	ПБА			ПКА	ПГТА
				A	A	B		A	B	A		
Концентрация прядильного раствора, %	14,0	14,0	11,5	5,0	11,0	11,0	11,5	11,5	6,0	10,0	10,0	
Первичное набухание **	3,5	3,3	3,1	8,5	3,3	3,3	1,5	1,5	3,5	1,4	1,4	
$s_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	11,6	14,2	0,15	0,20	0,10	0,14	4,5	88,0	0,29	0,20	0,21	
$W_e \cdot 10^4, \text{см}^3/\text{г}$	86,0	85,0	1,8	1,8	1,1	1,2	43,0	550	3,0	2,0	2,0	

* А — сушка на воздухе, Б — сушка заменой растворителя. ** Отношение веса жидкости, удерживаемой волокном, к весу сухого волокна.

Из общих соображений можно было ожидать, что образовавшая на начальной стадии формования достаточно «рыхлая» и сходная для различных полимеров структура (величина первичного набухания для сернокислотных растворов изученных полиамидов составляет 3,1–3,5) скажется на пористости и удельной поверхности готовых волокон после удаления растворителя и осадителя. Действительно, в случае более гибкоцепных полиамидов (ПКА, ПГТА) большой объем первичного геля, превышаю-

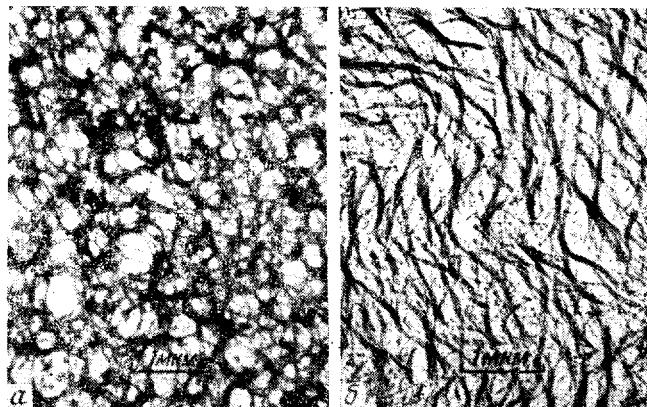


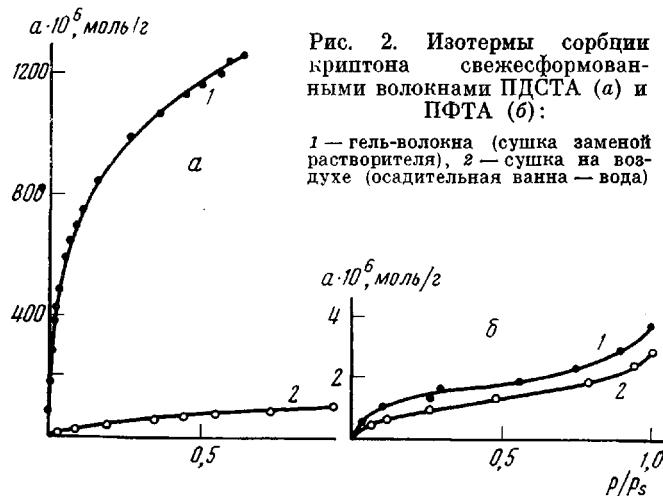
Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии пленок ПДСТА (а) и ПБА (б), полученных при осаждении ацетоном из 5 (а) и 3%-ных растворов (б) в DMAA

щий в несколько раз объем сухого волокна, обусловливает их сравнительно высокую пористость. Однако для жесткоцепных полимеров даже при более высоком первичном набухании (вследствие снижения концентрации исходного раствора) удельная поверхность готового волокна на два десятичных порядка меньше, чем у более гибкоцепных полиамидов. Аналогичные выводы можно сделать при сопоставлении волокон из ПБА и ПДСТА, полученных из растворов в DMAA.

Объяснение столь больших различий следует искать, по нашему мнению, в способности систем, состоящих из жесткоцепных полимеров, к отмеченному выше самоупорядочению (переходу в жидкокристаллическое состояние). Как показали электронно-микроскопические исследования [3], жесткоцепные полимеры типа ПБА образуют при осаждении из растворов высокоупорядоченные структуры. Соответственно и при формировании волокон механизм образования свежеосажденного гель-волокна должен быть различным для двух типов полимеров, а именно, для полимеров с относительно гибкими или полужесткими цепями (ПКА, ПГТА и ПДСТА) и полимеров с очень жесткими цепями (ПБА, ПФТА). Если в первом случае студнеобразная система (свежесформованное волокно) состоит из элементов, находящихся в неупорядоченном состоянии, причем «узлы» такой системы, соединяющие эти элементы, являются также неупорядоченными образованиями, то во втором случае для полимеров, способных к самоупорядочению, наиболее вероятной пространственной структурой является структура, состоящая из упорядоченных элементов, «узлы» которой возникают главным образом за счет механических контактов. В качестве примера на рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки структур, получаемых при осаждении полиамидов с относительно гибкими (ПДСТА) и предельно жесткими (ПБА) цепями.

В соответствии с этими особенностями структуры дальнейшее поведение этих двух различных по строению систем может быть неодинаковым. При удалении смеси растворителя и осадителя (или чистого осадителя)

для первой системы, состоящей из неупорядоченных элементов и узлов, хотя и происходит коллапс системы, но одновременно в ее узлах возникают значительные внутренние напряжения, не позволяющие всей системе полностью ликвидировать поры, имевшиеся в исходной набухшей системе и ранее заполненные жидкостью. При этом сохраняется скрытая гетерогенность и поверхности раздела между элементами. Эта скрытая гетерогенность проявляется в сорбционных процессах. Сорбат проникает между



указанными структурными элементами и сорбционная способность таких волокон оказывается достаточно высокой (рис. 2, а). Как видно из таблицы, удельная поверхность достигает десятков квадратных метров на грамм, а суммарный объем пор составляет $0.9 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$.

Для систем второго типа, где возможен переход полимера при осаждении в упорядоченное состояние или где такое упорядочение имеется уже в исходном растворе (ПБА и ПФТА образуют жидкокристаллические растворы), контакты между структурными элементами имеют иную природу. Поэтому следует ожидать, что при удалении остатков растворителя и осадителя и особенно при нагревании выше точки стеклования будет легко проходить процесс дальнейшего самоупорядочения макромолекул и распад механических контактов без возникновения существенных по величине внутренних напряжений. Вследствие этого происходит более полный коллапс системы, ликвидация пор и уничтожение поверхностей раздела между структурными элементами. В результате должна образоваться полимерная система, обладающая очень низкой сорбционной способностью (рис. 2, б).

Экспериментальные данные, приведенные в таблице, показывают, что, действительно, удельная поверхность волокон составляет для этой группы полимеров лишь десятые доли квадратных метров на грамм. Следует подчеркнуть, что указанное различие в сорбционных характеристиках двух типов полiamидов становится еще более резким, если проводить сушку заменой растворителя, позволяющую в большей степени сохранить исходную структуру свежесформованного волокна [4]. При такой обработке (постепенное замещение воды метанолом, а последнего — *n*-пентаном) влияние капиллярной контракции на структуру волокна минимальное. В таблице приведены сорбционные характеристики для волокон из ПБА, ПФТА и ПДСТА, высущенных методом замены растворителя.

Как видно из приведенных данных, S_{ud} и пористость волокон из ПБА и ПФТА почти не зависят от условий сушки, в то время как для ПДСТА при сушке заменой растворителя пористость резко возрастает. Таким об-

разом, упомянутое выше различие между двумя типами полиамидов становится еще более резко выраженным. Естественно, что как и другие косвенные методы, сорбционный метод не может рассматриваться в качестве единственного критерия для установления истинного строения рассматриваемых полимеров. Тем не менее, исключительно большое различие в сорбционной способности и в рассчитанных на основании сорбционных кривых значений удельной поверхности и суммарного объема пор, а также результаты электронно-микроскопических исследований дают основание считать приведенную выше гипотезу о характере строения студнеобразных систем и последующей их трансформации при удалении жидкости достаточно правдоподобной и согласующейся с другими сведениями о свойствах и поведении этих волокон.

Авторы приносят благодарность А. В. Волохиной, В. Д. Калмыковой, Т. С. Соколовой за предоставленные образцы волокон из жесткоденных полимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
7 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Сокира, С. Г. Ефимова, А. И. Корецкая, Т. С. Соколова, В. Д. Калмыкова., Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, стр. 50.
2. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинта, Изд-во МГУ, 1973, стр. 198.
3. С. П. Папков, С. И. Бандурян, М. М. Йовлева, Высокомолек. соед., B15, 370, 1973.
4. H. Flath, Faserforsch. und Textiltechn., 21, 229, 1970.

УДК 541.64:537.2

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИАЛКИЛАКРИЛАТОВ

Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова,
В. П. Шибаев, Н. А. Платэ

Известно, что ряд специфических свойств гребнеобразных полимеров: в растворе и в блоке (структурообразование в разбавленных растворах, гелеобразование, кристаллизация) обусловлены только наличием длинных боковых ответвлений и предопределяются их упорядоченностью на молекулярном уровне [1].

Существенное влияние на структуру и свойства гребнеобразных полимеров оказывает также химическое строение основной цепи и участка крепления *n*-алифатических цепей, что проявляется, например, в различии параметров внутримолекулярной подвижности полиоктадецилакриламида по сравнению с длинноцепочечными гомологами ряда полиалкилметакрилатов [2], а также в различии характера кристаллической упаковки в рядах полиалкилакрилатов (ПА-*n*) и полиалкилметакрилатов (ПМА-*n*)*. Можно предполагать, что в основе этих явлений лежит различное конформационное состояние данных макромолекул, которое определяется химическим строением всего мономерного звена. С этой точки зрения представляет интерес исследование и сопоставление конформационных характеристик гребнеобразных полимеров различной химической структуры. Перспективным является в данном случае исследование дипольных моментов и температурных коэффициентов дипольных моментов (ТКДМ), которые непосредственно фиксируют близкодействие в полимерной цепи.

* *n* – число атомов углерода в алкильной группе.