

**СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ  
ПОЛИАРИЛЕН-1, 3, 4-ОКСАДИАЗОЛОВ**

***C. Г. Ефимова, Н. П. Окромчедидзе, А. В. Волохина,  
М. М. Иовлева, С. П. Панков***

В последние годы большое внимание привлекают полимеры, которые в определенных условиях могут переходить в растворе в жидкокристаллическое (ЖК) состояние. К таким полимерам относятся волокнообразующие ароматические полиамиды *para*-структур, например, поли-*n*-бензимид (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА) [1]. Поиск новых полимерных систем, способных переходить в жидкокристаллическое состояние, представляет большой практический интерес в связи с тем, что формование волокон из таких систем, как было установлено на примере ПБА и ПФТА, дает большой выигрыш в прочности и модуле волокна.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения свойств концентрированных (12–20 вес.%) сернокислотных растворов поли-1,3,4-оксадиазолов, которое было предпринято с целью выяснения возможности возникновения ЖК состояния в указанных растворах. Концентрированные растворы получали методом одностадийного синтеза при высокотемпературной поликонденсации в среде олеума [2]. Значение молекулярной массы полимера регулировали путем введения при синтезе паратолуиловой кислоты.

Предварительно были сопоставлены вязкостные и оптические характеристики растворов поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД-I), поли-мета-фенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД-II) и поли-*n*-*m*-фенилен-1,3,4-оксадиазола в соотношении 70 : 30 (ПОД-III). В то время как ПОД-II и ПОД-III в интервале концентраций до 20% образуют текучие изотропные растворы, растворы ПОД-I, как было отмечено ранее [3], обладают рядом характерных особенностей. В частности, при растворении ПОД-I в  $H_2SO_4$  при комнатной температуре до концентрации 12–13% образуются изотропные растворы, вязкость которых обычным образом зависит от молекулярной массы полимера, температуры и концентрации. При дальнейшем повышении концентрации раствора отмечается резкое возрастание вязкости. Так, для полимера с  $[\eta]=0,6–1,0$  вязкость 18%-ного раствора при 60° достигает  $10^7–10^8$   $P_{N\cdot A}$  и он находится практически в твердом состоянии. При «плавлении» раствора вязкость снижается на 3–4 десятичных порядка. Такой переход обратим. На рис. 1 приведена зависимость критической температуры, т. е. температуры перехода твердого раствора в изотропное состояние, от концентрации раствора. Аналогичная зависимость температуры перехода была обнаружена ранее для сернокислотных растворов ПФТА [1].

При изучении растворов ПОД-I в  $H_2SO_4$  и хлорсульфоновой кислоте, а также в смеси этих кислот (1 : 1) с помощью поляризационного микроскопа в скрепленных поляроидах наблюдается оптическая анизотропия, которая напоминает картину, описанную для анизотропных растворов ПФТА [1]. Следует отметить, что в смеси растворителей получается эквивалентный концентрированный раствор с более низкой вязкостью.

Приведенные данные о вязкостных свойствах и оптической анизотропии растворов ПОД-I в серной кислоте указывают на определенное сходство этих свойств с растворами ПФТА, для которых отчетливо обнаруживается переход при определенных температурно-концентрационных условиях в ЖК состояние. Эта аналогия наводит на мысль, что для растворов ПОД-I также не исключена возможность возникновения ЖК состояния.

Особо следует обратить внимание на то, что концентрированные растворы ПОД-I претерпевают характерное фазовое разделение. При длительном стоянии (время зависит от концентрации раствора, молекулярной

массы и температуры) растворы расслаиваются с образованием прозрачной изотропной и непрозрачной анизотропной фаз.

Для нескольких образцов ПОД-І (растворы с концентрацией 14–18%) проведен анализ состава фаз при температурах 25, 35 и 45°. Полученные результаты представлены на рис. 2 в виде фрагмента фазовой диаграммы, которая показывает, что для растворов ПОД-І в серной кислоте выявляется двухфазная область, аналогичная своеобразной двухфазной области таких, например, систем, как поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамат – ДМФ [4] и ПФТА –  $H_2SO_4$  [5]. Как показано теоретически и экспериментально, двухфазная

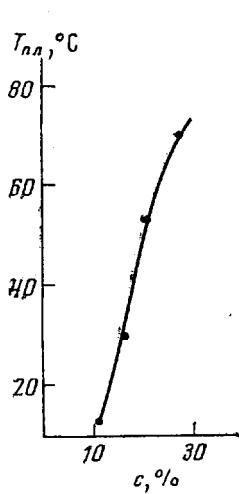


Рис. 1. Зависимость температуры плавления от концентрации раствора ПОД-І

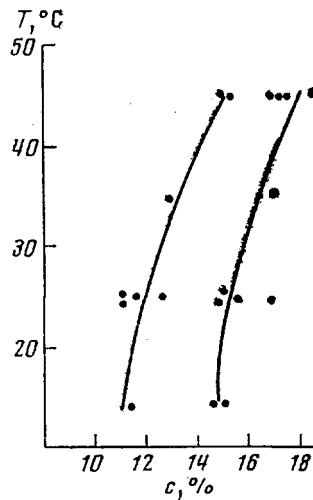


Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы ПОД-І – серная кислота

область возникает в результате разделения раствора на изотропную и анизотропную фазу близкого состава. При этом отношение составов фаз имеет величину порядка 1,5. Такая картина специфична, и она является характерной только для фазового разделения с образованием анизотропной фазы. Следует особо подчеркнуть, что при обычном фазовом разделении полимерных растворов на две изотропные фазы составы фаз резко отличаются по содержанию полимера и одна из них является низкоконцентрированным раствором, близким к чистому растворителю.

В случае системы ПОД-І –  $H_2SO_4$  отношение составов фаз составляет 1,3–1,4. Кроме того, уместно отметить, что механические характеристики пленок, полученных из более концентрированной фазы при осаждении полимера водой, существенно выше. Так, если пленки из изотропной фазы разрушаются при незначительном механическом воздействии, пленки из анизотропной фазы очень твердые и прочные (их не удается измельчить даже при больших усилиях).

Изложенные данные о фазовом разделении растворов ПОД-І дают основание полагать, что при определенных температурно-концентрационных условиях для растворов ПОД-І не исключена возможность перехода системы в анизотропное (жидкокристаллическое) состояние.

Таким образом, совокупность данных о температурах перехода, оптической анизотропии растворов, а также о характере фазового разделения в сернокислотных растворах ПОД-І и механических свойствах пленок позволяет предполагать, что ПОД-І принадлежит к числу волокнообразующих полимеров, на основе которых возможно получение ЖК систем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандуриян, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.
2. I. Iwakura, K. Uno, S. Hara, J. Polymer Sci., A3, 45, 1965.
3. Н. П. Окромчедидзе, А. Б. Раскина, С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Тезисы докладов на 18-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973.
4. W. G. Miller, C. C. Wu, E. L. Wee, G. L. Soutee, J. H. Rai, K. G. Goebel, Pure Appl. Chem., 38, 37, 1974.
5. В. Г. Куличихин, Н. В. Васильева, Л. Д. Серова, В. А. Платонов, Л. П. Милькова, И. Н. Андреева, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А18, 590, 1976.

УДК 541.64:539.199

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ С АПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

С. Г. Ефимова, М. В. Шаблыгин, М. М. Иовлева,  
С. П. Папков

В последние годы одним из важных направлений в области высокомолекулярных соединений является получение и исследование нового класса жесткоцепных ароматических полимеров, изделия из которых отличаются высокими показателями прочности, модуля и термостойкости. К этому классу полимеров относятся поли-*n*-фенилентерфталамид (ПФТА) и поли-*n*-бензамид (ПБА) — полностью ароматические полиамиды, имеющие жесткие молекулярные цепи. Волокна из этих полимеров имеют прочность, достигающую 200–350 кГ/мм<sup>2</sup> при сравнительно невысокой молекулярной массе полимера [1]. Характерной особенностью указанных полимеров является способность их растворов переходить в жидкокристаллическое состояние (ЖК) при определенных концентрационно-температурных условиях. В последнее время начато систематическое исследование этих растворов [1, 2], однако из-за очень высокой вязкости изучена концентрационная область, не превышающая 15–20%. Практически не изучены межмолекулярные взаимодействия в таких растворах. В настоящей работе сделана первая попытка изучения механизма растворения жесткоцепных ароматических полиамидов. Для этой цели использован метод ИК-спектроскопии, эффективный при исследовании межмолекулярных взаимодействий, обусловленных образованием водородной связи, и изучение сорбции паров растворителей.

В качестве объектов исследования были использованы пленки из ПБА и ПФТА толщиной 5±1 мкм, полученные осаждением водой из анизотропных, т. е. находящихся в ЖК состоянии, растворов. После тщательного удаления растворителя пленки сушили в вакууме при 100°. Растворители — ДМАА и ДМСО — сушили над прокаленными цеолитами и дважды перегоняли под вакуумом ( хранили в сухой камере над прокаленными цеолитами). Содержание воды в растворителях контролировалось по ИК-спектрам и не превышало 0,05%. Для записи ИК-спектров использовали спектрометр UR-20. Исследуемые пленки помещали между двумя оптическими стеклами из КВг в разборной кювете; для герметичности использованы прокладки. Заполнение кюветы проводили в сухой камере. Сорбцию растворителей пленками осуществляли в специальном сосуде, на дне которого находился безводный растворитель, а в верхней части подвешивали пленки. После создания вакуума проводили сорбцию при 25°. В зависимости от времени сорбции количество сорбированного растворителя в пленке, определяемое по привесу, изменялось от 10 до 50%.

Известно, что валентные колебания  $\nu_{\text{OH}}$  воды лежат в области 3300–3600 см<sup>-1</sup>, т. е. в значительной степени перекрывают область поглощения