

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/мм² 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 ν_{OH} воды лежат в области 3300–3600 см⁻¹, т. е. в значительной степени перекрывают область поглощения

валентных колебаний ν_{NH} амидов. В связи с этим потребовалось специально рассмотреть влияние содержания воды в пленке на ИК-спектры ПБА и ПФТА.

Для этой цели пленки выдерживали в экскаторе при 65 и 20% относительной влажности (температура 25°); для рассмотренных полиамидов сорбция воды приводит к увеличению полуширины и интенсивности полос в области 3300–3550 cm^{-1} . На рис. 1 приведен участок спектра для пленок ПБА. При поглощении даже 5% воды полуширина полосы 3350 cm^{-1} увеличивается от 85 до 130 cm^{-1} , одновременно возникает полоса при 3440 cm^{-1} . Интегральная интенсивность полосы ν_{NH} (амид A) возрастает с 4,5 до $7,4 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Аналогичные данные получены для ПФТА. Приведенные результаты свидетельствуют об образовании водородных связей между молекулами воды и NH-группами полиамидов. Основным спектральным проявлением водородной связи в указанном случае является резкое увеличение интенсивности полосы валентных колебаний ν_{NH} практически без изменения положения ее максимума. Из-за близкой области поглощения для NH- и OH-групп в системах поли-

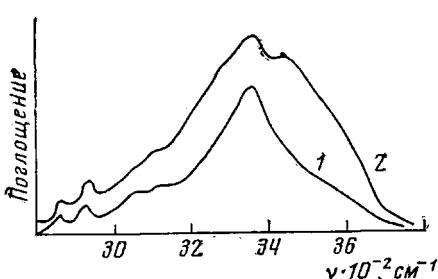


Рис. 1. Участок ИК-спектра сухой пленки ПБА (1) и пленки, содержащей 5% H_2O (2)

получены для ПФТА. Приведенные результаты свидетельствуют об образовании водородных связей между молекулами воды и NH-группами полиамидов. Основным спектральным проявлением водородной связи в указанном случае является резкое увеличение интенсивности полосы валентных колебаний ν_{NH} практически без изменения положения ее максимума. Из-за близкой области поглощения для NH- и OH-групп в системах поли-

Спектральные характеристики полосы ν_{NH} ПБА и ПФТА

Образец	ПБА ($\nu_{\text{NH}} 3350 \text{ см}^{-1}$)			ПФТА ($\nu_{\text{NH}} 3330 \text{ см}^{-1}$)		
	$A \cdot 10^{-4}$	D/D_{1270}	полуширина, см^{-1}	$A \cdot 10^{-4}$	D/D_{1240}	полуширина, см^{-1}
Сухой	4,5	0,56	90	4,0	0,54	85
Влажный (5%)	7,4	0,90	145	—	0,79	130
Термообработан	3,3	1,13	30	3,1	1,07	22
Сорбция 45% ДМСО	6,6	0,84	40	—	0,88	70
Сорбция 45% ДМАА	—	0,75	40	5,3	0,74	70

* A — интегральный мольный коэффициент поглощения на 1 амидную группу ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$).

амид — вода не удается четко разделить эти полосы и найти вклад в общее поглощение для каждой из указанных групп.

Таким образом, для изучения межмолекулярного взаимодействия в системах ароматический полиамид — аprotонный растворитель требуется тщательное удаление следов влаги. Все изложенные ниже результаты были получены для образцов, не содержащих воды.

На рис. 2, а приведены спектры для системы ПБА — ДМАА и ПБА — ДМСО, там же для сравнения указан спектр сухой пленки и пленки, содержащей 5% воды. Аналогичные данные для ПФТА представлены на рис. 2, б (сорбция растворителей составляла 40–45%). При сорбции аprotонных растворителей полиамидами ПБА и ПФТА наблюдается заметное уменьшение полуширины полосы Амид A и увеличение общей интегральной интенсивности в области 3200–3400 cm^{-1} (таблица). Одновременно возникает полоса поглощения при 3420–3450 cm^{-1} и низкочастотное крыло полосы Амид A в области 3310–3200 cm^{-1} . Структурно-чувствительной полосой в спектре ПФТА является полоса 1120 cm^{-1} . При сорбции растворителей происходит ее расщепление. Для случая ПБА при взаимодействии с растворителями возникает новая полоса при 1375 cm^{-1} . Следует подчеркнуть, что отмеченные изменения происходят как при сорбции ДМАА, так

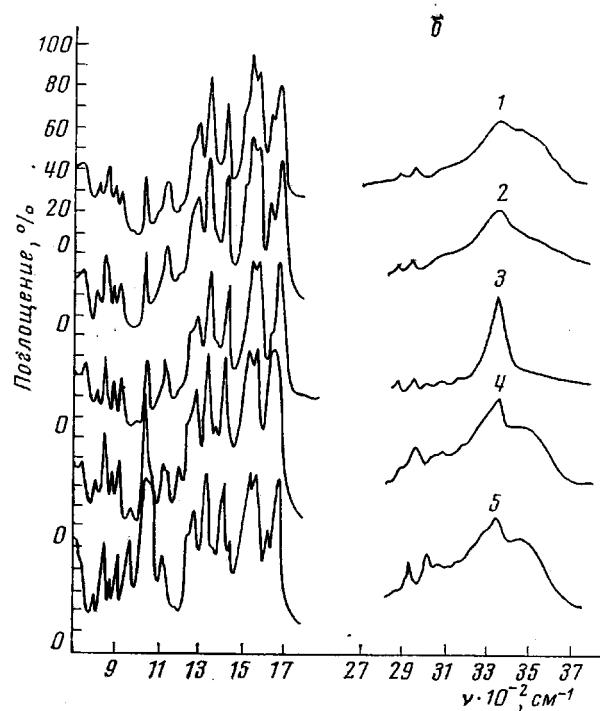
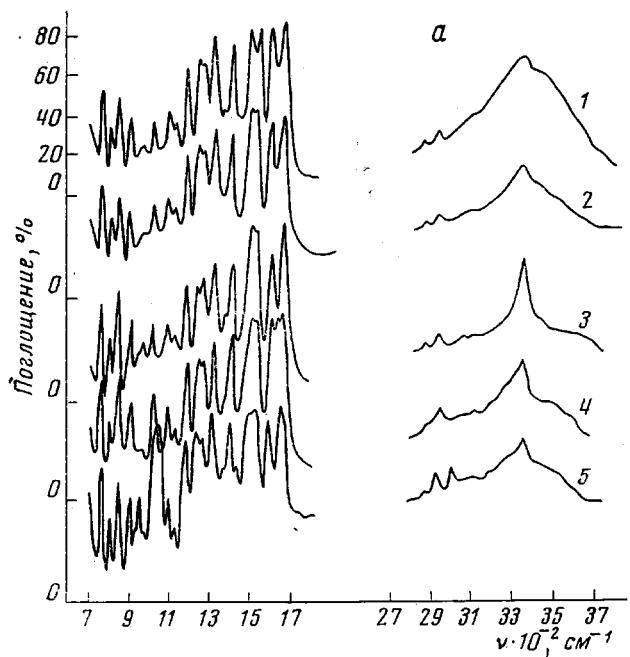
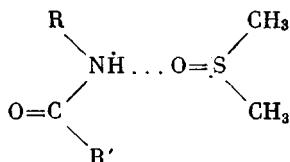


Рис. 2. ИК-спектры ПБА (а) и ПФТА (б):

1 — содержание воды 5%; 2 — сухая пленка; 3 — пленка после термообработки; 4 — сорбция 45% ДМАА; 5 — сорбция 40% ДМСО (а); 1 — содержание воды 7%; 2 — сухая пленка; 3 — пленка после термообработки; 4 — сорбция 38% ДМАА; 5 — сорбция 45% ДМСО (б)

и ДМСО, причем в области 1120 и 1375 см^{-1} в спектре практически отсутствует поглощение самих растворителей.

Важную информацию о взаимодействии полимер — растворитель можно получить, если проследить изменения полосы сульфоксидной группы $\nu_{\text{S=O}}$ ДМСО. Атом кислорода сульфоксидной группы обладает высокой электронодонорной способностью при образовании комплексов между молекулами ДМСО и полимера (с водородной связью в качестве акцептора протона). При отсутствии ассоциации (раствор ДМСО в CCl_4) полоса $\nu_{\text{S=O}}$ расположена при 1070 см^{-1} . В жидким ДМСО вследствие самоассоциации наблюдается сдвиг до 1060 см^{-1} . При взаимодействии с ароматическими полиамидами обнаружен низкочастотный сдвиг: так для ПБА при содержании растворителя 25—35% возникает дублет при 1054 и 1020 см^{-1} , для ПФТА соответственно 1050 и 1030 см^{-1} . Указанные изменения частоты полосы $\nu_{\text{S=O}}$ свидетельствуют о возникновении комплекса полиамид — ДМСО за счет образования водородных связей типа



Существенно облегчается интерпретация полученных данных, если рассмотреть изменения в ИК-спектрах при термообработке полиамидов. Известно [3, 4], что термическая обработка ароматических полиамидов типа ПБА и ПФТА приводит к их кристаллизации. На рис. 2 (кривые 3) представлены спектры сухих пленок, прогретых в течение 4—5 мин. при 400° в вакууме. Прежде всего обращает на себя внимание резкое уменьшение полуширины полосы Амид А (в 3—4 раза). Наряду с этим происходит расщепление полосы 1120 см^{-1} и низкочастотный сдвиг полосы Амид I (с 1600 до 1650 см^{-1}) в случае ПФТА. При термообработке ПБА возникает новая полоса при 1375 см^{-1} . Из перечисленных данных видно, что при взаимодействии с растворителями, так и при термообработке отмечается сужение ряда полос поглощения, расщепление некоторых из них или даже появление новых полос. Таким образом, можно сделать вывод, что при сорбции растворителей наряду с образованием комплексов полимер — растворитель происходит процесс самоупорядочения типа микрокристаллизации.

Причина появления на спектрах пленок, содержащих растворитель, диффузной полосы при 3420—3450 см^{-1} подлежит дальнейшему рассмотрению. Следует лишь отметить, что она возникает в системах в отсутствие воды.

Авторы выражают благодарность А. В. Волохиной, В. Д. Калмыковой и Т. С. Соколовой за предоставленные для исследования полимеры ПБА и ПФТА.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
23 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Сб. Теория формования химических волокон, ВНИИВ, 1975, стр. 167.
2. Т. С. Соколова, С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., A15, 2501, 1973.
3. M. G. Northolt, J. J. van Aartsen. J. Polymer Sci., BII, 333, 1973.
4. Т. С. Соколова, А. В. Волохина, Л. П. Милькова, С. П. Папков, Г. И. Кудрявцев, А. А. Роговина, Э. З. Файнберг, И. Ф. Худошев, Химич. волокна, 1974, № 3, 25.