

УДК 541.64:532.77

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ СМЕСЕЙ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Волохина А. В., Тиканова Л. Я., Калмыкова В. Д.,
Коротких С. П., Кудрявцев Г. И., Ротенберг Ю. Б.,
Савинов В. М., Гитис С. С., Иванов А. В.

Изучены некоторые свойства ЖК-растворов смесей ароматических жесткоцепных ПА – основного ПА, содержащего 91% элементарных звеньев поли-*n*-фенилентерефталамида и 9% звеньев поли-*n*-бензамида, и вводимых в него поли-*n*-бензамида и политефталамидов 4,4'-диаминобензанилида и 2,7-диаминодифениленсульфона. Установлено, что только при введении полимера «родственного» химического строения сохраняется высокий ориентационный порядок в ЖК-системе.

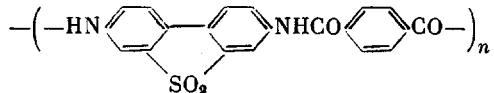
В соответствии с представлениями Флори [1] смеси жесткоцепных полимеров образуют в достаточно концентрированном растворе единую анизотропную фазу. Это теоретическое положение получило экспериментальное подтверждение на примере синтетических полипентидов, поли-N-бутил- и поли-N-октилизоцианатов [2], а также лиотропных сополиамидов, содержащих различное количество звеньев *n*-аминобензойной и *n*-аминофенилуксусной кислот [3]. Приведенными примерами ограничивается круг объектов, по которым в научной литературе опубликованы данные, свидетельствующие о возможности получения смешанных ЖК-лиотропных систем из двух полимеров.

В настоящей работе поставлена задача изучить некоторые свойства ЖК-растворов на основе смеси жесткоцепных полностью ароматических полiamидов.

В качестве жесткоцепных полiamидов исследовали основной полимер (ОП), содержащий 91% элементарных звеньев поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) и 9% звеньев поли-*n*-бензамида (ПБА), и добавки к нему – ПБА и политефталамиды 4,4'-диаминобензанилида (ПБТА)



и 2,7-диаминодифениленсульфона (ПСТА)



ОП, ПБА, ПБТА можно считать «родственными» полимерами, поскольку они содержат одинаковые элементарные звенья. ПСТА по химическому строению сильнее отличается от основного полимера. ПБТА и ПСТА, как и более известные полiamиды ПФТА, ПБА и ОП, являются жесткоцепными полимерами, поскольку они легко образуют ЖК-растворы в концентрированной серной кислоте [4, 5].

Исследованные полимеры были синтезированы методом низкотемпературной поликонденсации в растворе N,N-диметилапетамида, содержащего 1,5 вес.% хлорида лития с характеристической вязкостью $[\eta]=7,1 \pm 0,05$ дL/g. Ввиду жесткоцепного характера использованных полимеров близкие значения $[\eta]$ свидетельствуют о близости их ММ. ПБА не удается пока получить с высоким значением ММ, его $[\eta]$ составила 2,2. В широком диапазоне составов могли быть исследованы только смеси

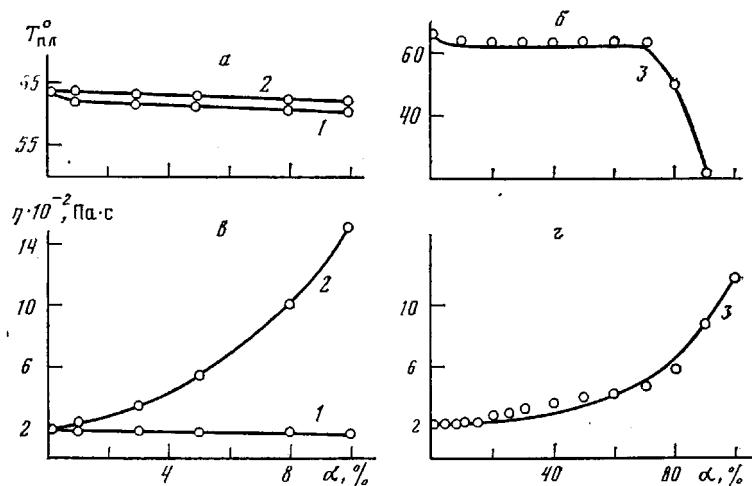


Рис. 1. Зависимость температуры плавления (а, б) и вязкости (в, г) 20%-ных растворов ОП от весового содержания вводимого полимера α ПБА (1), ПСТА (2) и ПБТА (3)

ОП – ПБТА: ПБА вводили в количестве до 10 вес.% от общего веса полимеров, поскольку невысокая ММ этого полимера заметно снижала суммарный показатель при увеличении доли ПБА, а введение ПСТА выше 10% затруднено по причине резкого роста вязкости растворов.

Для исследования использовали 20%-ные по суммарному весовому содержанию полимеров ЖК-растворы в 99,6%-ной серной кислоте, которые получали при тщательном перемешивании компонентов в течение 3 ч при 70–80°. Эти растворы представляют собой нерасслаивающиеся в течение года оптически анизотропные системы, как правило, затвердевающие при охлаждении до 20–25°. Температуры перехода растворов в текущее состояние оценивали, наблюдая за поведением раствора при нагревании его в стеклянном капилляре. Вязкость растворов определяли при 80° с помощью реовискозиметра Гепплера (давление $4,6 \cdot 10^2$ Па).

На рис. 1, а, б представлены зависимости температур перехода ЖК-растворов смеси ПА в текущее состояние от весового содержания вводимых полимеров. Из рисунка видно, что эти показатели до 10%-ного содержания добавок незначительно снижаются с 64 до 62° для ПБТА и ПСТА и до 60° для ПБА. Более заметное снижение в случае ПБА может быть обусловлено более низкой ММ этого полимера. 20%-ный раствор ПБТА, представляющий собой сополиамид с эквимольным соотношением звеньев ПБА и ПФТА, после приготовления не застывает в течение нескольких месяцев. Поэтому при высоком содержании этого полимера в растворе температура плавления резко снижается.

Известно, что переход сернокислотных растворов ароматических ПА в твердое состояние происходит за счет образования кристаллических комплексов полимера с растворителем или кристаллосольватов [6]. Можно предположить, что поскольку состав и структура кристаллосольватов у разных полимеров должны быть различными, температура плавления их смеси будет ниже, чем у кристаллосольватов из индивидуальных полимеров, что практически не наблюдается на опыте. Причиной этого может быть изоморфное строение кристаллосольватов или отсутствие комплексообразования вводимых полимеров с серной кислотой.

Как видно из рис. 1, в, г, в присутствии ПСТА вязкость растворов ОП резко возрастает, в результате чего при 10%-ной добавке этого полимера растворы становятся практически нетекучими. Рост вязкости растворов смеси полимеров при введении в них ПБТА начинается при гораздо более высоком содержании добавки, превышающем 30%. Он может быть связан с высокой вязкостью ЖК-растворов индивидуального полимера ПБТА, обусловленной, по-видимому, недостаточно высокой жесткостью его макромолекул. Известно, что даже у сополимера ОП, содержащего всего 9 мол.% звеньев ПБА, статистический сегмент Куна снижается до

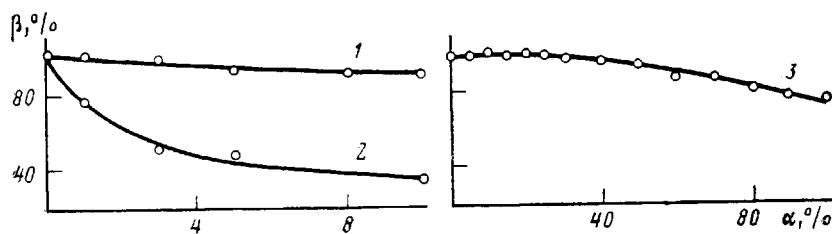


Рис. 2. Зависимость изменения разрывной нагрузки нити β от весового содержания вводимого полимера α : ПБА (1), ПСТА (2) и ПБТА (3)

22 нм против 28 нм для ПФТА [7]. Известно также, что резкое снижение вязкости концентрированных растворов жесткоцепных полимеров наблюдается при их переходе в упорядоченное ЖК-состояние. Если же жесткость цепи полимера не слишком высокая, то такой переход либо вовсе не наступает и вязкость растворов остается на очень высоком уровне, либо он происходит, но без резкого падения вязкости системы [8]. По-видимому, последнее и наблюдается в случае растворов ПБТА.

Из сравнения кривых роста вязкости растворов смеси полимеров при введении в них ПБТА и ПСТА видно, что первый полимер оказывает гораздо меньшее влияние. Это можно объяснить более высокой вязкостью растворов гомополимера ПСТА и различием химического строения полимеров. В работе [9] было показано, что последняя причина определяет поведение смешанных ЖК-растворов. Введение ПБА в раствор, как и следовало ожидать, несколько снижает его вязкость за счет уменьшения суммарной ММ полимеров.

Характер изменения прочности смесевых волокон (рис. 2) полностью коррелирует с изменением вязкости растворов смеси полимеров: при введении ПБА прочность нитей снижается; добавка ПСТА даже в количестве 1–3% резко снижает прочность волокон, хотя вязкость растворов при этом еще не увеличена и переработка их в волокна не вызывает затруднений. ПБТА можно вводить в количестве до 40% без изменения прочности нитей. Заметное снижение прочности наблюдается лишь у волокон с высоким содержанием ПБТА в растворе (70–100%), когда высокая вязкость раствора затрудняет его переработку в волокно.

Известно, что высокий уровень прочности волокон из жесткоцепных ароматических ПА *пара*-структуры предопределется самоупорядочением этих полимеров в ЖК-растворе. На основании полученных данных можно, по-видимому, сделать обоснованный вывод о том, что введение в ЖК-раствор ароматического ПА значительных количеств другого полимера не нарушает его ориентационный порядок лишь при условии, если вводимый полимер имеет «родственное» химическое строение и обусловленную этим повышенную совместимость с основным полимером.

Что касается высокой жесткости цепи, то это условие, вероятно, необходимо, но недостаточно. Из патентной литературы известно, что в присутствии небольших количеств гибкоцепных ПА (7% поликарбоната [10] и 14% поли-*m*-фениленизофталамида [11]) ЖК-состояние сернокислотных растворов ПФТА сохраняется, но прочность формуемых из них волокон снижается соответственно на 25 и 12%. Согласно Флори [12], основное количество гибкоцепного полимера в смеси с жесткоцепным вытесняется в изотропную фазу. Фазовое разделение может привести к разупорядочению системы и снижению прочности волокон. Но в случае 3%-ной добавки жесткоцепного ПСТА прочность волокна снижается в 2 раза (рис. 2), хотя разделение на фазы не происходит.

Таким образом, химическое строение вводимого полимера в большей степени, чем его жесткость, влияет на ЖК-порядок растворов ароматического ПА, степень ориентации структурных элементов смешанного ЖК-раствора и прочность формуемых из него волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J., Frost R. S. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1126. Abe A., Flory P. J. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1122.
2. Волчек Б. З., Пуркина А. В., Осиянникова Л. А., Власов Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1037.
3. Aharoni S. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1980. V. 25. № 12. P. 2891.
4. Пат. 3767756 США. 1973.
5. Заявка 2723867 ФРГ. 1978.
6. Новлева М. М., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
7. Цеетков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1571.
8. Пат. 4352927 США. 1982.
9. Волохина А. В., Тиканова Л. Я., Кофанова Г. А., Калмыкова В. Д., Корецкая А. И., Кудрявцев Г. И./Хим. волокна. 1984. № 4. С. 39.
10. Заявка 59-116411 Япония. 1984.
11. Пат. 3869429 США. 1975.
12. Flory P. J. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1138.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
18.VII.1986

LIQUID CRYSTALLINE SOLUTIONS OF RIGID POLYMERS MIXTURES

Volokhina A. V., Tikanova L. Ya., Kalmykova V. D., Korotkikh S. P.,
Kudryavtsev G. I., Rotenberg Yu. B., Savinov V. M., Gitis S. S.,
Ivanov A. V.

Summary

Some properties of LC solutions of mixtures of aromatic rigid PA – main PA containing 91% of poly-*p*-phenylene terephthalamide units and 9% of poly-*p*-benzamide units and introduced poly-*p*-benzamide and 4,4'-diaminobenzanilide and 2,7-diaminodiphenylene sulfone polyterephthalamides have been studied. Only after introducing of a polymer of close chemical structure the high orientational order in the LC system is shown to remain.