

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОЦИКЛА НА СВОЙСТВА ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ И ВОЛОКОН НА ИХ ОСНОВЕ

Рождественская Т. А., Тиканова Л. Я., Волохина А. В.,
Щельцын В. К., Квитко И. Я., Мигачев Г. И., Кудрявцев Г. И.

Способность ароматических ПА *пара*-структуры переходить в упорядоченное ЖК-состояние, благодаря которому обеспечивается высокая ориентация макромолекул, является одной из предпосылок получения волокон с высокими физико-механическими показателями [1]. Такой способностью обладают не только ПА регулярного химического строения типа поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), на основе которого, как известно, получают волокна кевлар и таврон, но и некоторые сополимеры с нерегулярной цепью макромолекул, которые наряду со звенями ПФТА содержат звенья другого строения, в частности гетероциклические фрагменты, и благодаря этому могут приобретать новые ценные свойства [2–4].

В настоящей работе предпринята попытка выяснить влияние химической природы вводимых в молекулярную цепь ПФТА сомономерных звеньев, содержащих различные гетероциклы, на свойства ЖК-растворов сополиамидов и волокон на их основе.

Сополиамиды получали методом низкотемпературной поликонденсации в растворителе амидно-солевого типа в условиях, аналогичных описанным в работе [5]. Сомономерные добавки синтезировали согласно методикам, описанным в работах [4, 6–10]. Исследовали ЖК-растворы сополиамидов в серной кислоте (по наблюдению в поляризационно-оптическом микроскопе). Концентрация полимера в растворе ~20 вес.%, концентрация кислоты $99,6 \pm 0,2\%$. За $T_{пл}$ твердых при обычной температуре растворов, представляющих собой кристаллические комплексы полимера с серной кислотой или кристаллосольваты [11], принимали температуру перехода в текущее состояние. $T_{пл}$ определяли с помощью прибора, аналогичного стандартному прибору для определения $T_{пл}$ твердых веществ, с термометром, погруженным в $0,5 \text{ см}^3$ раствора, нагреваемого со скоростью 2 К/мин. Вязкость растворов η оценивали на реовискозиметре Хепплера при 80° и напряжении сдвига 280 Па. Волокна формировали через воздушную прослойку в водную осадительную ванну [1].

В таблице представлены данные по свойствам ЖК-растворов сополиамидов, содержащих 5–10 мол. % сомономерных звеньев.

Данные таблицы показывают, что введение звеньев I–VI в молекулярную цепь ПФТА позволяет снизить $T_{пл}$ ЖК-растворов, что согласуется с полученными ранее данными [12] о том, что при введении «жестких» звеньев в молекулу ПФТА удается снизить $T_{пл}$ его растворов и сохранить при этом способность полимера к образованию ЖК-растворов.

Свидетельством того, что вводимые сомономерные звенья — «жесткие», является факт образования сомономерной добавкой гомополимеров, способных к самоупорядочению в концентрированном растворе. Политефталамиды на основе диаминов I–VI легко образуют ЖК-системы. Известно, что количественной мерой равновесной жесткости макромолекул служит персистентная длина или статистический сегмент Куна. Имеющиеся литературные данные по значениям сегментов Куна политефталамидов на основе диаминов I–IV [13–16] указывают на высокую жесткость сомономерных звеньев. Особенно это касается звеньев IV: сегмент Куна поли-*n*-фениленбензо-бис-тиазола (ПФБТ) составляет 106 нм, в то время как для ПФТА эта величина в сравнимых условиях равна всего 80 нм [13, 14].

Эффект снижения $T_{пл}$ ЖК-растворов ($VI > V = IV > I \geq II = III$) можно связать с изменением степени жесткости молекулярных цепей сополиамида: сополиамиды со звеньями IV, V и VI являются, по-видимому,

Свойства ЖК-растворов сополиамидов

Звено *, №	Структура сомономерного звена	Логарифмическая вязкость полимера $\eta_{\text{лог}}$, м ³ /кг	T _{пл} , °	η , Па·с
-	ПФТА	0,48	74–76	150
-	ПФТА	0,55	76–78	270
I		0,55	64–66	375
II		0,55	67–69	350
III		0,55	66–68	400
IV		0,48	59–61	85
V		0,50	60–62	100
VI		0,58	58–60	550

* Звенья II и III вводили в количестве 5 мол.%, остальные — 10 мол.%.

наиболее жесткоцепными, поэтому для них снижение T_{пл} выражено в большей степени.

Более низкие значения вязкости растворов сополиамидов с диамиами IV и V по сравнению с ПФТА также можно объяснить увеличением жесткости структуры макромолекул, в результате чего в растворе сополиамидов образуются агрегаты течения с большей степенью порядка с соответствующим снижением коэффициента внутреннего трения. Что касается сополиамидов со звеном VI, то возможная причина значительного роста вязкости его раствора заключается как в несколько более высоком значении ММ сополиамида, так и, вероятно, в специфическом взаимодействии его молекул, содержащих группы SO₂, с серной кислотой.

Введение сомономерных звеньев в молекулярную цепь ПФТА позволяет в некоторых случаях повысить прочность Δσ и модуль ΔE волокон на его основе, как это видно из представленных ниже данных.

Звено	I	II	III	IV	V	VI
Δσ, $\frac{\text{сН}}{\text{текс}}$	0	10	0	-40	20	20
ΔE, ГПа	20	10	0	40	40	40

Приводимые данные показывают, что введение звеньев I–III, жесткость которых сопоставима с жесткостью молекул ПФТА, не приводит к значительному изменению прочности и модуля упругости. Но при этом наблюдается положительное изменение других свойств, например повышение изгибоустойчивости в 3–5 раз. Заметное изменение прочности и особенно модуля упругости происходит при введении звеньев IV–VI. Что касается сополиамида с диамином IV, то резерв повышения прочности волокна на его основе связан с увеличением ММ исходного полимера. Увеличение значений модуля упругости при введении звеньев IV–VI объясняется, по-видимому, возрастанием жесткости макромолекулярных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3767756 США. 1973.
2. Пат. 3869429 США. 1975.
3. Заявка Франции 2277869. 1976.
4. Заявка ФРГ 2723867. 1978.
5. Иванов В. М., Савинов В. М., Соколов Л. Б., Васильев Б. В., Жегалова Н. Н., Тында Л. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 9. С. 679.
6. Пат. 3861849 США. 1972.
7. Щельцын В. К., Масленникова Т. А., Волкова В. А. // Основной органический синтез и нефтехимия. Вып. 17. Ярославль, 1982. С. 43.
8. Preston J., De Winter W. F., Hofferbert W. L. // J. Heterocycl. Chem. 1969. V. 6. № 1. Р. 119.
9. Osman A. M., Mohamed S. A. // UAR J. Chem. 1971. V. 14. № 5. Р. 475.
10. Мигачев Г. И., Терентьев А. М., Кошель Г. М. Полиамидные конструкционные материалы. М., 1986. С. 72.
11. Иовлева М. М., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
12. Волохина А. В., Куличихина Т. А., Кофанова Г. А., Тиканова Л. Я., Калмыкова В. Д., Корецкая А. И., Кудрявцев Г. И. // Хим. волокна. 1983. № 3. С. 19.
13. Metzger-Cotts P., Berry G. C. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 8. Р. 1255.
14. Lee C. C., Chu S.-G., Berry G. C. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 8. Р. 1573.
15. Михайлова Н. А., Цветков В. Н., Новаковский В. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 770.
16. Погодина Н. В., Богатова И. Н., Тиканова Л. Я., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2368.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
9.IX.1988

УДК 541.(24+64):536.7:532.78

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ТЕРМОДИНАМИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Мартынов М. А.,
Френкель С. Я.

В работах [1–3] показано, что при рассмотрении термодинамики зародышеобразования в полимерах необходимо учитывать изменение конформационной энтропии $\sum_i \Delta S_i$ аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом. В связи с этим выражение для термодинамического потенциала Δg образования кристаллического зародыша в полимере запишем в виде [3]

$$\Delta g = 2\sigma_T S + c\sigma_6 \sqrt{Sl} - \Delta h(1 - T/T_{\text{пп}}^0) Sl + T \sum_i \Delta S_i, \quad (1)$$