

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) X

1968

№ 12

УДК [678.(744+745)+661.728.82]:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТОМ И ВТОРИЧНОЙ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗОЙ

Ю. Б. Монаков, С. И. Слепакова, Э. З. Закиров,
Б. Э. Геллер

В последнее время получил применение метод регулирования надмолекулярной структуры полимеров путем введения в них малых полимерных добавок [1]. Для выяснения механизма действия таких добавок необходимо оценить совместимость различных полимеров и характер их взаимодействия. Одним из методов такой оценки является изучение термомеханических свойств смесей полимеров [2].

Мы изучали термомеханические свойства смесей полиакрилонитрила (ПАН) с поливинилацетатом (ПВА) и ПАН со вторичной ацетилцеллюзой (АЦ). Характеристики примененных полимеров приведены в таблице.

Характеристика исходных полимеров

Поли- мер	[η], дл/г	Растворитель	Содержание, %
ПАН	1,17	Диметилформамид	Азота — 25,8
ПВА	1,25	Метилэтилкетон	Связанной уксусной кислоты — 69,6
АЦ	1,22	Ацетон	Связанной уксусной кислоты — 54,8

Смешение полимеров проводили через общий растворитель — диметилформамид.

После растворения смесей данного состава их переосаждали в воду при комнатной температуре, промывали и подвергали тщательному высушиванию.

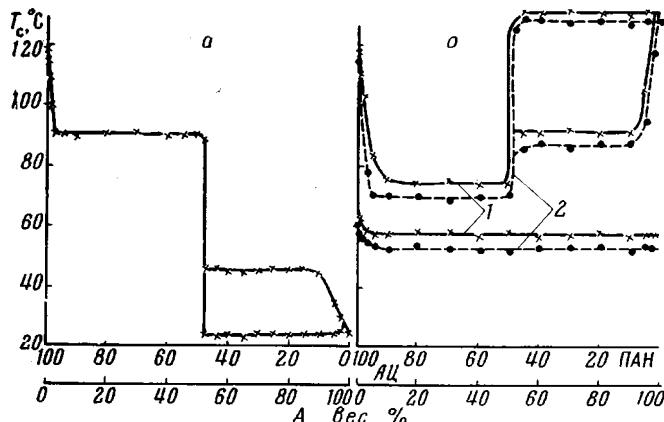
Для системы ПАН — АЦ исследовали также термомеханические свойства волокон, сформованных из смесей полимеров экструзией диметилформамидных растворов в воду.

Таблетки для термомеханических испытаний диаметром 6 мм и толщиной 2 мм формовали в пресс-форме при 650 кГ/см² с выдерживанием при этой нагрузке в течение 5 мин. При некоторых соотношениях компонентов в смеси прессование таблеток сопровождало отжигом.

Термомеханические испытания проводили на динамометрических весах [3] при нагрузке 160 г/мм² и скорости нагревания образцов 2°/мин. Полученные результаты приведены на рисунке.

Введение в ПАН небольших количеств (до 2—3%) гибкого полимера (ПВА) и жесткого (АЦ) — (до 5—10%) приводит к резкому снижению температуры стеклования (T_c). При дальнейшем увеличении содержания добавляемого полимера в смеси до 50% T_c практически остается неизмен-

ной. При достижении весового соотношения, близкого к единице, наблюдается резкое уменьшение T_c для системы ПАН — ПВА и повышение T_c для смеси ПАН — АЦ. Следует отметить, что для системы ПАН — ПВА при содержании ПВА 50% происходит расщепление кривой зависимости T_c — состав, свидетельствующее о расслоении смеси [2]. Аналогичная картина наблюдается для системы ПАН — АЦ, причем для этой системы наблюдается снижение T_c не только при введении АЦ в ПАН, но и при малых (до 10%) добавках ПАН в АЦ (рисунок, б).



Зависимость температура стеклования — состав смеси (А) ПАН с ПВА (а) и вторичной ацетилцеллюлозой (б); образцы в виде порошка (1) и волокна (2)

Характер зависимости T_c — состав свидетельствует о межструктурном механизме пластификации. Проникновение как гибкого, так и жесткого полимера между надмолекулярными структурами другого полимера вызывает увеличение подвижности, что приводит к снижению T_c .

Следует указать, что если подготовку таблеток вести путем прессования мелконарезанных волокон, то уменьшение T_c проявляется в несколько большей степени (рисунок, б), нежели для таблеток, спрессованных из совместно переосажденной смеси полимеров того же состава.

При выбранных условиях проведения эксперимента на термомеханических кривых АЦ проявляются две T_c — одна в области 60° , другая $\sim 130^\circ$, характеризующие подвижность различных элементов структуры АЦ. Значение первой T_c несколько уменьшается в смеси. Из рисунка, б видно, что T_c в области $53—58^\circ$ практически не меняется при содержании АЦ в смеси более 3%.

В работе [1] было показано, что введение в ПАН волокна небольших добавок ограничено совмещающихся полимеров обуславливает существенные структурные изменения. Так, введение ПВА подавляет рост сферолитных структур и, наоборот, введение АЦ способствует этому процессу. Характерной особенностью является то, что введение в ПАН небольших количеств жесткого полимера АЦ, имеющего высокую T_c , обуславливает такое же интенсивное снижение T_c смеси, что и введение небольших количеств гибкого полимера ПВА. Интенсивное расслоение смеси свидетельствует о максимальной несовместимости систем, реализуемой при соотношении компонентов, близких к единице.

Выводы

1. Изучены термомеханические свойства смесей полиакрилонитрила с поливинилацетатом и вторичной ацетилцеллюлозой. Показано, что при введении небольших количеств в полиакрилонитрил как гибкого полимера

поливинилацетата, так и жесткого — ацетилцеллюлозы, происходит значительное снижение температуры стеклования.

2. Показано, что интенсивное расслоение смеси, свидетельствующее о максимальной несовместимости, наступает при соотношении компонентов в смеси, близких к единице.

Ташкентский текстильный институт

Поступила в редакцию
17 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Слепакова, Р. И. Хоменко, М. Ш. Таиров, Э. З. Закиров, Б. Э. Геллер, Химич. волокна, 1966, № 6, 6.
2. Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, С. М. Вторыгин, Высокомолек. соед., 4, 554, 1962.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. хими, 23, 530, 1949.

УДК 678.(84+86):678.01:53

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ И ПОЛИАЛЮМОДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ ПРИ ИХ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ

В. Ф. Гачковский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов

Одним из нас был установлен ряд изменений в структуре спектров люминесценции полимеров в зависимости от изменения длины цепи, циклизации за счет взаимодействия боковых групп, сшивания цепей и т. д. [1—4]. Представляло большой интерес проверить и распространить найденные закономерности также и на другие типы полимерных соединений, в частности на полидиметилсилоксаны и полиалюмодиметилсилоксаны.

Характеристики α , ω -диоксидиметилсилоксанов
 $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$

Образец, №	Содержание ОН-групп, %	Мол. вес, вычис- ленный по кон- цевым группам	Коэффициент полимеризации (n)
1	3,75	940	12
2	3,02	1130	15
3	1,51	2250	30
4	0,68	5000	67
5	0,57	6000	80

В данной работе была изучена структура спектров флуоресценции некоторых олигомерных диметилсилоксанов, полидиметилсилоксанов и полиалюмодиметилсилоксанов в зависимости от длины цепи полимера и размера ячейки в полиалюмодиметилсилоксанах циклосетчатого строения.

Для исследования были взяты олигомерные диметилсилоксаны, полученные термополимеризацией октаметилциклотрасилоксана диметилдихлорсиланом по методике, описанной ранее [5, 6]. В таблице приведены характеристики использованных олигомеров.

Исследованные α , ω -диоксидиметилсилоксаны при облучении их ближним УФ излучают слабое голубое свечение. Интенсивность наиболее ярко светящихся образцов в сравнении с интенсивностью эталона — 0-(0'-оксифенил)бензоксазола — в его мак-