

УДК 678.745:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ
СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ.
СИСТЕМА ПОЛИСУЛЬФОНАМИД — ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

З. Г. Соломон, Г. И. Кудрявцев

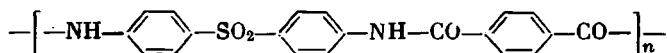
Одним из наиболее перспективных методов модификации свойств полимерных материалов является создание композиций, полученных из смеси главным образом несовместимых индивидуальных полимеров. При этом свойства полученных композиций могут широко изменяться в заданном направлении. Очень часто смесь обладает важным преимуществом в технологическом плане — меньшей вязкостью в текучем состоянии [1].

В настоящее время в литературе имеется ограниченное число публикаций по реологии смесей полимеров, причем даже имеющиеся исследования посвящены преимущественно смесям расплавов полимеров [1, 2] или смесям привитых полимеров и гомополимеров [3].

Настоящее исследование посвящено исследованию реологических свойств смесей двух растворов полимеров, взятых в разных растворителях.

Экспериментальная часть

Нами были выбраны в качестве исходных объектов исследования ароматический полисульфонамид (ПСА)



и полиакрилонитрил (ПАН).

ПСА использовали в виде раствора в диметилацетамиде (DMAA) с добавкой 3% LiCl*. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в серной кислоте — 1,71.

ПАН, полученный супензионной полимеризацией с молекулярным весом 70 000—80 000 и характеристической вязкостью 2,1—2,2, растворяли в свежеперегнанном ДМФ. Концентрация обоих растворов 13,3%.

Растворы указанных компонентов фильтровали и готовили различные соотношения ПАН — ПСА. Время перемешивания 30—40 мин.

Опыты проводили на реовискозиметре Хенпилера при 20, 30 и 50° и напряжениях сдвига $1 \cdot 10^4$ — $1 \cdot 10^5$ дин/см².

Результаты и их обсуждение

Выбранные полимеры не являются химически совместимыми, однако их смеси обладают достаточной кинетической устойчивостью (в течение 10 час. вязкость не претерпевает изменений для всех соотношений).

На рис. 1, а представлена зависимость логарифма вязкости от логарифма напряжения сдвига для различных соотношений при 20, 30 и 50°.

Анализируя приведенные кривые, можно сделать предположение, что для чистого ПСА надмолекулярные структуры незначительно разрушены (кривая почти параллельна оси абсцисс). Смешение же полимеров, по всей

* Синтезирован во Владимирском ВНИИСС.

вероятности, способствует разрушению надмолекулярных структур. Увеличение температуры с 20 до 50° усиливает влияние напряжения сдвига на вязкость смесей.

Анализ кривых течения позволяет сделать вывод, что в рассмотренном интервале напряжений сдвига течение чистых полимеров и смесей подчиняется степенному уравнению $D = k\tau^n$, где n характеризует отклонение от закона Ньютона и изменяется от 1,07 для чистого ПСА до 1,17 для чи-

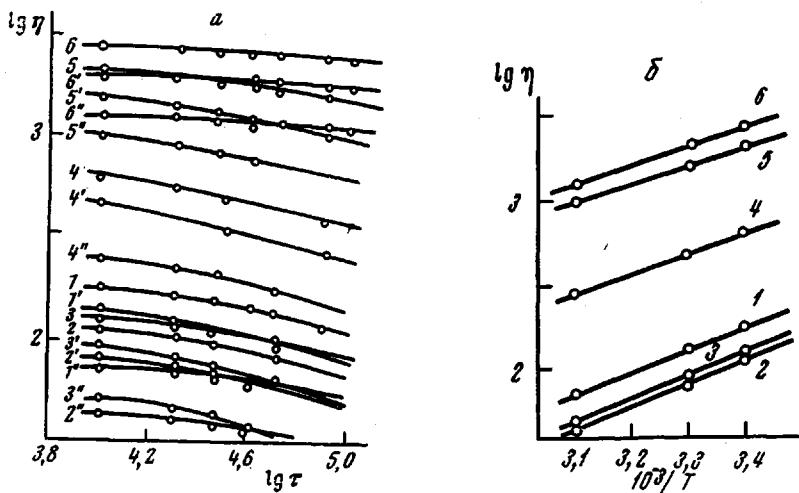


Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости от логарифма напряжения сдвига (а) и от $1/T$ (б).

а: 1—6 — 20, 1'—6' — 30 и 1''—6'' — 50°; б: $\tau = 0,981 \cdot 10^4$ дин/см²; 1 — ПАН; 2 — ПАН — ПСА — 90 : 10; 3 — ПАН — ПСА — 70 : 30; 4 — ПАН — ПСА — 30 : 70; 5 — ПАН — ПСА — 10 : 90; 6 — ПСА

стого ПАН, что свидетельствует о том, что растворы ПАН несколько более структурированы.

Для количественной оценки сил межмолекулярного взаимодействия в смесях были вычислены энергии активации вязкого течения 13,3%-ных растворов при $\tau = 0,981 \cdot 10^4$ дин/см². Это оказалось возможным, так как зависимость вязкости хорошо подчиняется экспоненциальному закону $\eta = A \cdot e^{E/RT}$ (рис. 1, б).

Значения вычисленных энергий активаций приведены ниже.

Соотношение ПАН — 100—0 90—10 70—30 30—70 10—90 0—100 ПСА, вес. %						
Энергия активации, ккал/моль	5,8	6,3	6,2	5,8	5,5	5,5

Приведенные данные свидетельствуют о том, что практически энергия активации не изменяется при любых соотношениях полимеров. Полученные значения дополнительно подтверждают, что исследуемые смеси слабо структурированы, так как энергии активации вязкого течения близки к E низкомолекулярных жидкостей.

На рис. 2 представлена зависимость вязкости растворов от соотношения компонентов в смеси. Здесь наблюдается резкое отклонение от аддитивности, в особенности для смесей, содержащих не более 70% ПСА. Высказано предположение [4], что в несовместимых полимерах границы между микрообъемами полимеров размыты. Это способствует проникновению сегментов молекул одного полимера в среду другого, что приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия и более легкому взаимному перемещению сегментов, а, соответственно к уменьшению вязкости.

Характерной особенностью приведенной зависимости является наличие минимума вязкости, соответствующего содержанию ПСА 10—20%

(вязкость указанных растворов — 120 пуз против 180 пуз у чистого ПАН).

Изучаемая нами система представляет собой смесь не только полимеров, но и растворителей (ДМАА, ДМФ). В работе [5] на большом экспериментальном материале было показано различное влияние растворителей на реологическое поведение растворов полимеров.

В связи с этим нами было выявлено взаимное влияние полимеров и растворителей на вязкостные свойства смесей. С целью изучения влияния

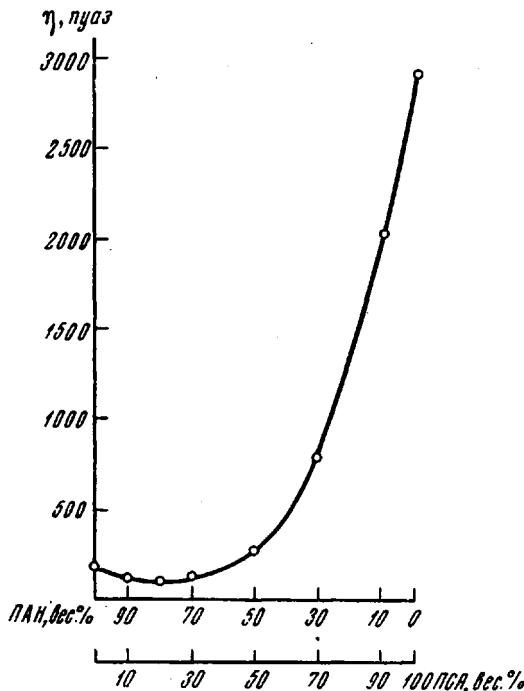


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вязкости от соотношения компонентов в смеси ПАН, ПСА в ДМАА + 3% LiCl

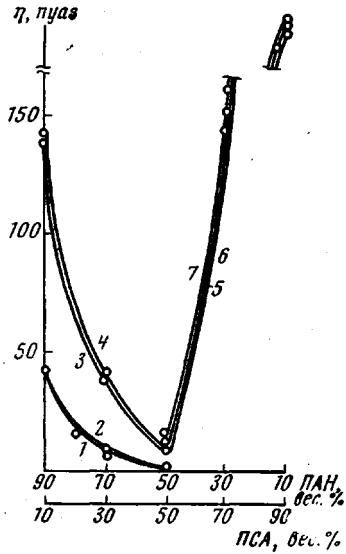


Рис. 3

Рис. 3. Сравнительные кривые вязкости в различных растворителях

Изменение вязкости ПАН в ДМФ за счет разбавления ДМАА + 3% LiCl, вносимым ПСА при смешении для указанных на оси абсцисс соотношений (1); эквивалентные растворы, полученные разбавлением ПАН ДМФ + 3% LiCl (2); ДМАА (3) и ДМФ (4); изменение вязкости ПСА в ДМАА + 3% LiCl за счет разбавления ДМФ, вносимым ПАН при смешении для указанных на оси абсцисс соотношений (5); эквивалентные 5%-ные растворы, полученные разбавлением ПСА ДМАА + 3% LiCl (6) и ДМАА (7). Цифра делений на оси ординат после разрыва у конца кривых равна 2000

растворителей готовили эквивалентные растворы добавлением к ПАН в ДМФ ДМАА + 3% LiCl, ДМАА и ДМФ. Количество добавляемого ДМАА + 3% LiCl соответствовало тому количеству растворителя, которое вносится с ПСА при приготовлении смеси ПАН — ПСА для соотношений 90 : 10, 70 : 30 и 50 : 50 вес. %. Аналогично готовили растворы ПСА в ДМАА + 3% LiCl добавлением ДМФ, ДМАА и ДМАА + 3% LiCl. Количество ДМФ соответствовало тому количеству растворителя, которое вносится с ПАН для различных соотношений.

Сравнение вязкостей указанных растворов (рис. 3) показывает, что если вязкости растворов ПАН, разбавленных ДМФ и ДМАА, одинаковы (кривые 3—4), то вязкость растворов ПАН, разбавленных ДМАА + 3% LiCl (кривая 1), меньше в 4—5 раз. В то же время значения вязкостей растворов ПСА (кривые 5—7) практически совпадают независимо от растворителя.

В связи с резким уменьшением вязкости смесей с избытком ПАН при добавлении DMAA + LiCl было интересно узнать, вызвано ли это взаимодействием DMAF + DMAA + LiCl с полимером или здесь основную роль играет только LiCl. Сравнение вязкостей эквивалентных концентрированных растворов, полученных добавлением к ПАН в DMAF DMAA + 3% LiCl и DMAF + 3% LiCl (кривые 1, 2, рис. 3), показывает полную сходимость результатов, свидетельствующую о том, что снижение вязкости вызвано влиянием LiCl на полиакрилонитрильную составляющую.

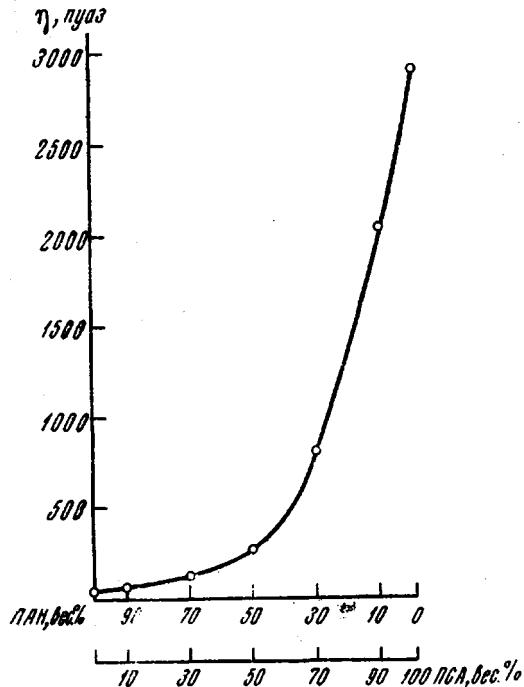


Рис. 4

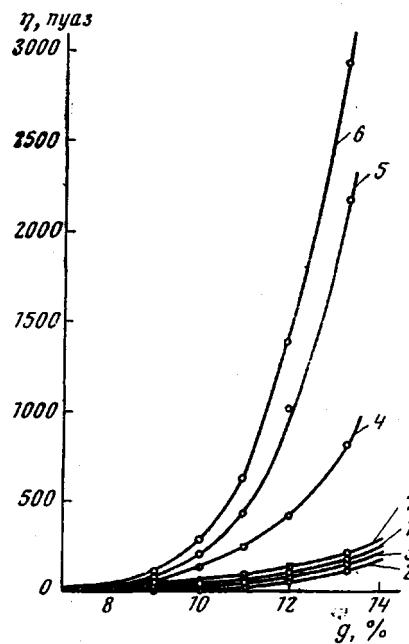


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость вязкости от соотношения компонентов в смеси в общем растворителе DMAA + 3% LiCl

Рис. 5. Зависимость вязкости от концентрации полимера:

1 — ПАН, 2 — ПАН — ПСА — 90 : 10; 3 — ПАН — ПСА — 70 : 30; 4 — ПАН — ПСА — 30 : 70;
5 — ПАН — ПСА — 10 : 90; 6 — ПСА; 7 — ПАН — ПСА — 50 : 50

По всей вероятности, наличие LiCl способствует увеличению гибкости цепей молекул ПАН за счет образования комплексов с цианогруппами. Так как гибкая цепь перемещается гораздо легче жесткой, вязкость таких композиций уменьшается [6]. Это влияние довольно значительно, ибо вязкость DMAA + LiCl или DMAF + LiCl больше вязкости чистого DMAF, а это должно было бы приводить к увеличению вязкости растворов [7].

Для выяснения взаимного влияния полимеров были измерены вязкости смесей, приготовленных из гомополимеров в общем растворителе — DMAA + 3% LiCl. В данном случае (рис. 4) мы также имеем свойственное смесям полимеров сильное отклонение от аддитивности, но в отличие от кривой, изображенной на рис. 2, приведенная кривая не носит экстремального характера и до соотношения 50 : 50 вес. % наблюдается монотонный рост вязкости. При дальнейшем увеличении содержания ПСА кривые полностью совпадают.

Из этого следует, что реологическое поведение смесей с избытком ПСА определяется только взаимодействием полимеров, в то время как для смесей

с избытком ПАН на указанный фактор в значительной степени накладывается влияние LiCl.

Характерной особенностью смесей взятых полимеров, в особенности для соотношений с избытком ПСА, является резкое снижение вязкости с уменьшением концентрации полимера в растворе (рис. 5). Это, по-видимому, связано, как уже отмечалось, с легкой способностью к разрушению молекулярных ассоциатов ПСА и их смесей с ПАН. Данное явление особенно резко проявляется для жесткоцепных полимеров типа ароматических полиамидов. При понижении концентрации полимера с 13,3 до 9% вязкость для смесей с избытком ПАН уменьшается в 10 раз, тогда как для смесей с избытком ПСА — в 40—50 раз.

Таким образом, полученные результаты показывают, что такие термодинамически несовместимые полимеры, как ПАН и ПСА, образуют кинетически устойчивую систему благодаря тому, что они при приложении небольших механических напряжений и при воздействии LiCl легко разрушаются до образования некрупных ассоциатов или даже отдельных макромолекул, и в полученной системе один полимер молекулярно дисперсирован в среде другого [8].

Выводы

1. Получены кривые течения различных смесей полиакрилонитрила с полисульфонамидом при 20, 30 и 50°.

2. Показано, что в диапазоне напряжений сдвига от $1 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$ дин/ cm^2 течение смесей и чистых компонентов подчиняется степенному уравнению, и вязкостные свойства незначительно отличаются от newtonовской жидкости.

3. Вязкость эквиконцентрированных смесей полимера при всех соотношениях значительно ниже аддитивной.

4. Экспериментально доказано, что минимум на кривой вязкость раствора — состав смеси вызван действием LiCl на полиакрилонитрильную составляющую.

5. Характерной особенностью выбранной смеси полимеров является легкость разрушения первичных ассоциатов макромолекул гомополимеров при приложении механических напряжений и воздействии LiCl, что приводит к кинетически устойчивой молекулярной дисперсии одного полимера в среде другого.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
3 IX 1969

Литература

1. В. Н. Кулезнев, И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, И. П. Дмитриева, Колloidн. ж., 27, 540, 1965.
2. Д. В. Фильберт, В. П. Муравьева, Ю. В. Васильев, А. Б. Пакшвер, Химич. волокна, 1968, № 3, 18.
3. Р. И. Кавалинас, Р. М. Лившиц, В. Е. Лыжкин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А9, 2597, 1967.
4. В. Н. Кулезнев, А. Г. Шварц, В. Д. Клыкова, Б. А. Догадкин, Колloidн. ж., 27, 211, 1965.
5. А. А. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., А10, 1661, 1968.
6. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. А. Хасина, Высокомолек. соед., 5, 432, 1963.
7. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1962.
8. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырина, Колloidн. ж., 31, 245, 1969.

RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF BINARY POLYMERIC MIXTURES.
SYSTEM POLYSULPHONAMIDE-POLYACRYLONITRILE

Z. G. Solomon, G. I. Kudryavtsev

S u m m a r y

Rheological behavior of mixtures of solutions of polyacrylonitrile (PAN) in dimethylformamide and polysulphonamide (PSA) in dimethylacetamide (DMMA) with 3% of LiCl, has been studied. In the range of shear stresses 10^4 — 10^5 din/cm² flow of the polymers and their mixtures is obeyed to power equation with minor deviations from Newton's law. Regardless on the solvent, the viscosity of the equiconcentrated mixtures of the solutions at all ratios of components is lower than additive one. Presence of the minimum on the curves viscosity-composition is due to LiCl action on PAN.
