

УДК 541.64:536:547.39

**О СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА
С ЕГО СОПОЛИМЕРАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ЗВЕНЬЯ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ВИНИЛСУЛЬФОНАТА**

К. Димов, Е. Дилова

Проведены вискозиметрические, механические и электронно-микроскопические исследования смесей полиакрилонитрила (ПАН) с его сополимерами, содержащими звенья метилметакрилата (ММА) и винилсульфоната (ВС). Обнаружено, что повышение содержания звеньев MMA и ВС в сополимерах, так же как и различия в молекулярном весе ПАН приводят к понижению совместимости компонентов в растворах. Прочность на растяжение пленок, полученных из смеси ПАН и его сополимеров при содержании последних до 20%, понижается с повышением содержания звеньев MMA и ВС, а двойное число изгибов (в случае сополимера АН - MMA) повышается. Показано, что при введении в смесь выше 20% сополимеров основное влияние на физико-механические свойства пленок оказывает значение молекулярного веса ПАН.

Одним из способов модификации волокон полиакрилонитрила (ПАН) для улучшения их технологических и эксплуатационных свойств является смешение ПАН с некоторыми другими полимерами или сополимерами при их формировании из растворов с общим растворителем [1-4]. Такая модификация основывается на совместимости и кинетической устойчивости полимеров в растворе и конденсированном состоянии [5-9].

Данная работа является попыткой установления влияния молекулярного веса и количества функциональных групп макромолекул исследуемых полимеров на их совместимость в растворе и свойства в конденсированном состоянии.

Объекты и методы исследования

Для исследований использовали ПАН и его сополимеры, содержащие различные количества звеньев метилметакрилата (ММА) и винилсульфоната (ВС) с различными молекулярными весами (таблица).

О совместимости полимеров в растворах судили по зависимости η_{sp} от состава смесей и сравнению полученной экспериментальной кривой с кривой, построенной по аддитивному принципу [10].

Кинетическую устойчивость полимерных растворов оценивали по скорости их расслоения.

В работе использовали полимерные растворы с концентрациями 2, 5, 10, 15 и 20 вес.%. Содержание сополимера составляло 5, 10, 15, 20 и 50% от веса смеси.

Механические испытания (прочность на растяжение, сопротивление изгибу) проводили на образцах пленок размером 150×15 мм при 25° и влажности воздуха 65%. Ошибка опыта для пяти образцов составляла 2%.

Электронно-микроскопические исследования проводили на углеродных репликах с поверхности пленок, полученных из 1%-ных растворов и предварительно обработанных ДМФА.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что при смешении ПАН с сополимером АН – ММА наблюдается отрицательное отклонение кривой η_{sp} от аддитивной кривой, причем тем больше, чем больше молекулярный вес ПАН и чем больше увеличение содержания связанныго ММА в смеси (рис. 1, а), что свидетельствует о возрастании несовместимости компонентов. С добавлением первых 20% сополимера в раствор ПАН с $M=107\ 000$ (кривая 3) η_{sp} понижается в два раза. В этом случае сополимер играет роль пластификатора из-за большого различия M этих компонентов. В случае совмещения ПАН с сополимером АН – ВС (рис. 1, б) наблюдается аналогичное отрицательное отклонение кривых η_{sp} для ПАН с $M=54\ 000$ и $83\ 000$ (кривая 1, 2), однако для ПАН с $M=107\ 000$ (кривая 3) кривая зависимости η_{sp} от состава смеси но-

Характеристика исходных образцов

Образец, №	Полимеры	$M \cdot 10^{-3}$	Содержание, %			
			N ₂	АН	ММА	ВС
1.	ПАН	54	26,0	100	--	--
2.	ПАН	83	26,0	100	--	--
3.	ПАН	107	26,0	100	--	--
4.	АН – ММА	49,8	24,5	94,5	5,5	--
5.	АН – ММА	54	22,0	84,8	16,2	--
6.	АН – ММА	51	19,6	75,5	24,5	--
7.	АН – ММА	48,5	18,1	69,8	30,2	--
8.	АН – ВС	51	25,0	96,5	--	3,5
9.	АН – ВС	36	25,1	97,0	--	3,0
10.	АН – ВС	59	23,6	90,5	--	9,5
11.	АН – ВС	45,5	25,1	97,0	--	3,0

сит экстремальный характер и имеет положительное отклонение до 30% содержания сополимера. Выше этого значения кривая 3 принимает отрицательное значение по сравнению с аддитивной кривой. Это связано, по-видимому, с изменением характера структурных образований в полимерной смеси.

О кинетической устойчивости полимерных смесей в общем растворителе можно судить по скорости их расслоения, зависящей от соотношения компонентов в растворе и его концентрации.

Для ПАН с $M=54\ 000$, концентрацией раствора до 5% и содержанием сополимеров выше 20% расслоение наступает после одного месяца. Растворы с концентрацией выше 5% прозрачны и устойчивы в течение более 18 месяцев независимо от соотношения компонентов. Однако 20%-ные растворы через два месяца превращаются в гель.

Влияние соотношения полимеров в полимерной смеси, их M , а также содержание ММА и ВС в сополимерах на совместимость компонентов в конденсированном состоянии было прослежено по изменению механических характеристик пленок, полученных из таких смесей.

Экспериментальные результаты по прочности на растяжение (разрывной длине L, m) из полимерных смесей ПАН с $M=54\ 000$ и сополимера АН – ММА, содержащего от 5,5 до 30,2% звеньев ММА, представлены на рис. 2, а. Видно, что с увеличением содержания звеньев ММА в сополимере разрывная длина заметно падает, особенно в интервале от 0 до 20% содержания сополимера в смеси, причем при малом содержании ММА в сополимере (5,5 и 16,2%) значения прочности от состава смеси проходят через максимумы. Выше 20% содержания сополимера в смеси влияние его на прочность выражено слабо. Поскольку M сополимеров, используемых в данном эксперименте, близки, можно считать, что преимущественную роль в

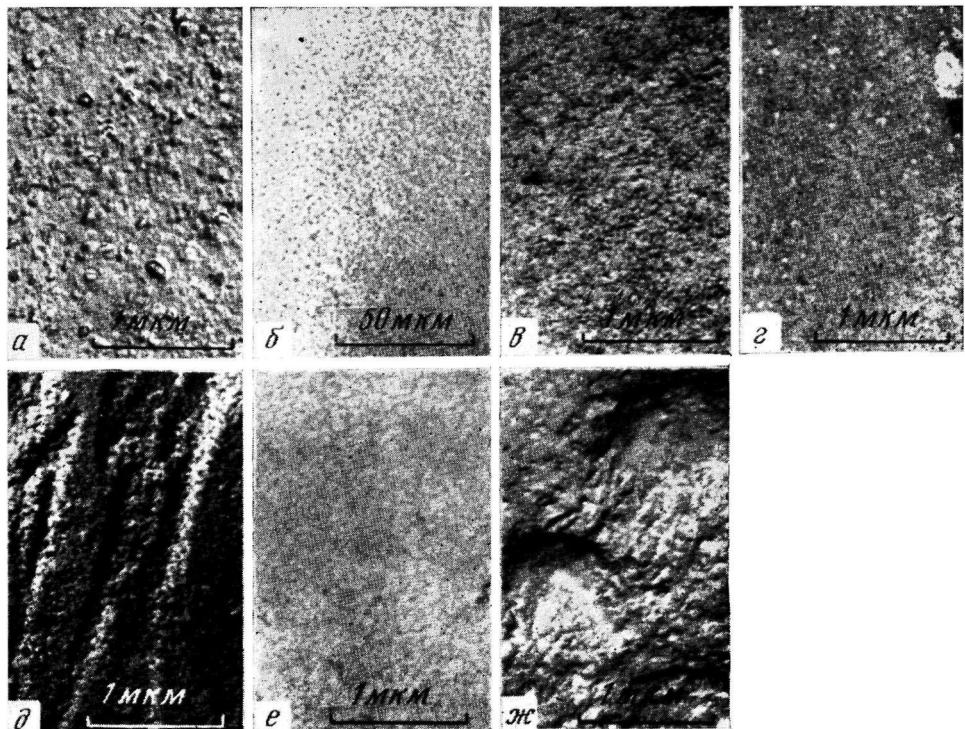


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образца 1 (а), 10 (б) и смесей образцов 1 и 10, содержащих 20 (с), 60 (г) и 80% АН – ВС (д) и образцов 1 и 4, содержащих 10 (е) и 80% АН – ММА (ж)

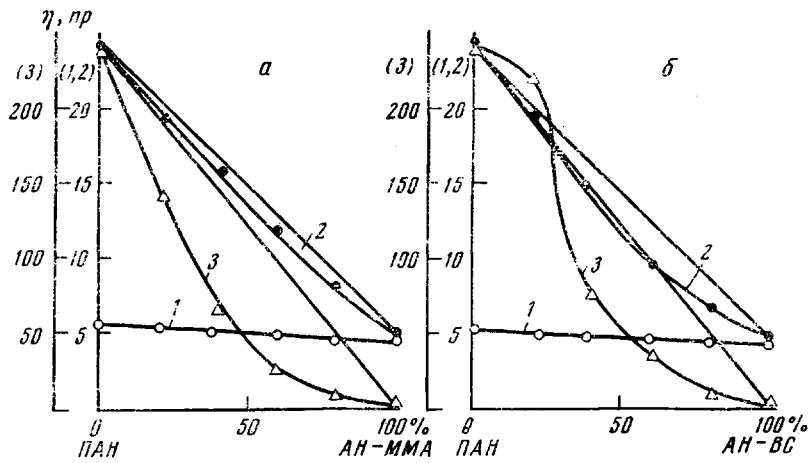


Рис. 1. Изменение $\eta_{\text{пр}}$ 1%-ных растворов полимерных смесей образцов 6 (а) и 11 (б) с образцами ПАН. Здесь и на рис. 2, 3, 5 цифры у кривых — номера образцов в таблице

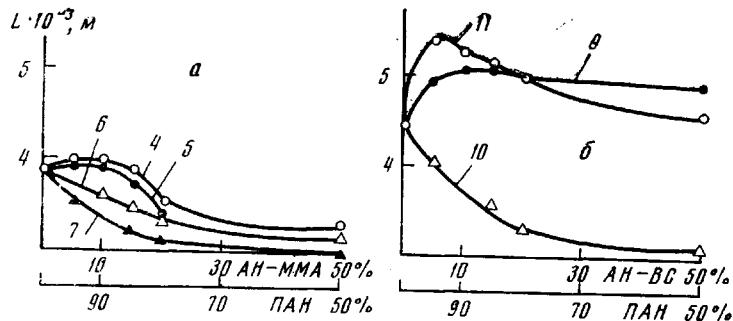


Рис. 2. Зависимость разрывной длины от состава полимерных смесей образца 1 с сополимерами АН – ММА (а) и образца 3 с сополимерами АН – ВС (б)

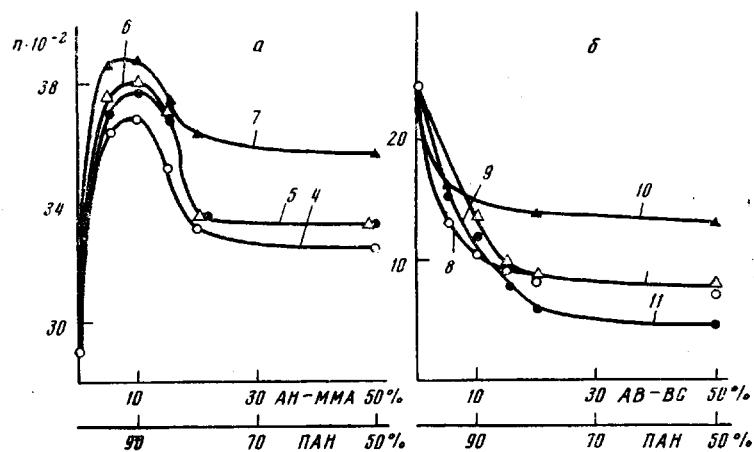


Рис. 3. Зависимость устойчивости к многократным деформациям пленок из смесей образца 1 с сополимерами АН – ММА (а) и АН – ВС (б)

снижении прочности пленок играет количество связанных групп MMA. С увеличением M ПАН значения разрывной длины пленок увеличиваются, однако ход кривых изменения разрывной длины от состава смесей остается аналогичным показанному на рис. 2, а.

На рис. 2, б представлены зависимости разрывной длины от состава смесей для пленок из смесей ПАН с $M=107\,000$ и сополимера АН – ВС, содержащего 3% звеньев ВС с $M=45\,500$ и $36\,000$ (кривые 1, 3) и 9% звеньев с $M=59\,000$ (кривая 2). При содержании 3 и 9% звеньев ВС в сополимере (кривые 1, 2) значения разрывной длины проходят через максимумы, которые как и в случае содержания звеньев MMA в сополимере (кривые 1, 2, рис. 2, а), можно объяснить лучшей совместимостью компонентов в соотношениях, соответствующих максимумам на кривых. Добавление в смесь сополимера АН – ВС с 3% ВС, но с $M=36\,000$ приводит к непрерывному понижению разрывной длины во всем исследуемом интервале концентраций смеси. Вследствие большого различия в молекулярных весах полимеров АН – ВС в этом случае играет роль пластификатора в твердом полимерном растворе.

Весьма интересные результаты были получены при исследовании устойчивости пленок из смесей ПАН и АН – MMA к многократным деформациям (рис. 3). С увеличением содержания MMA в сополимере от 5,5 до 30,2% устойчивость пленок к многократным деформациям, в отличие от разрывной длины, растет. Максимум на таких кривых при прочих равных условиях наблюдается при 10%-ном содержании сополимера в полимерной смеси. Выше 20% содержания сополимера АН – MMA в смеси гибкость пленок изменяется мало. Таким образом, оптимальным содержанием сополимера АН – MMA в смеси будет 10%, а оптимальным содержанием связанного MMA в сополимере – 30,2%. Это подтверждает высказанные нами предположения о пластифицирующей роли групп MMA, обусловленной, по нашему мнению, уменьшением дипольного взаимодействия между полярными нитрильными группами ПАН [6].

Как видно из рис. 3, б, устойчивость пленок к многократным деформациям понижается в 1,5 раза при добавлении сополимера до 20%. Выше этого количества добавленный сополимер не оказывает влияние на гибкость получаемых пленок, однако в этом интервале (20% – 50%) весьма заметной оказывается роль молекулярного веса сополимера. Пленки, полученные при использовании ПАН с $M=107\,000$, обладают высокой устойчивостью к изгибу (значение числа двойных изгибов n находится между 5000 и 10 000). Однако при повышении содержания сополимера по отношению к ПАН выше 50% пленки характеризуются свойствами, близкими к свойствам пленок, полученным из смесей ПАН с $M=54\,000$ ($n=2000$ –3000).

Для выяснения характера протекающих процессов при смешении полимеров в растворах, приводящих к изменению их вязкости, а также влияния химического состава и весового соотношения компонентов полимерных смесей из ПАН и его сополимеров на свойства пленок были проведены электронно-микроскопические исследования. По микрофотографиям, представленным на рис. 4, можно проследить картину изменения надмолекулярных образований с изменением соотношения компонентов в полимерных смесях ПАН – АН – ВС и ПАН – АН – MMA.

В то время как ПАН и сополимер АН – ВС в отдельности обладают ясно выраженной глобулярной структурой, отличающейся только по размерам глобул (рис. 4, а, б), прибавление к ПАН первых 20% сополимера АН – ВС приводит к разрушению глобул (рис. 4, в). Этот процесс продолжается и при дальнейшем увеличении содержания сополимера в смеси. При введении в ПАН 60% сополимера, независимо от процента связанного ВС, видна тонкая глобулязация смеси (рис. 4, г). Когда количество введенного в смесь сополимера достигает 80%, наблюдается возникновение фибриллярных образований (рис. 4, д). Аналогичные картины структурных изменений для

соответствующих процентных соотношений возникают в смесях сополимеров с ПАН молекулярного веса 107 000. По-видимому, такие структурные превращения зависят главным образом от типа и количества функциональных групп, введенных в полимерную смесь вместе с сополимером. Это согласуется и с данными электронно-микроскопических исследований полимерных смесей ПАН – АН – ММА. Из сравнения рис. 4, е и ж видно, что с увеличением количества добавленного сополимера, связанного в свою очередь с увеличением содержания звеньев ММА, наблюдается возрастание размеров глобул в смеси, причем в области концентраций, соответствующих максимуму числа двойных изгибов на кривых рис. 3, эти размеры в несколько раз меньше, чем при введении в смесь более 10% сополимера. Наглядное представление об изменении размеров надмолекулярных образований в полимерных смесях ПАН – АН – ММА в зависимости от количества функциональных групп дают кривые распределения размеров структурных элементов в исследуемых полимерных смесях (рис. 5).

Высший химико-технологический
институт
София

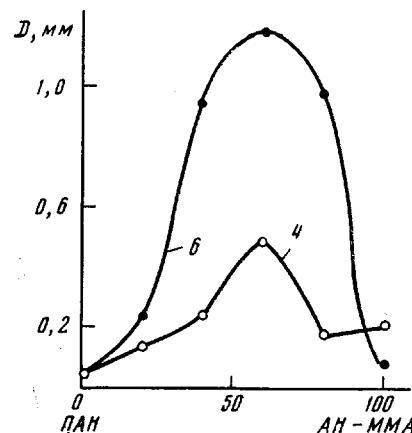


Рис. 5. Зависимость размеров надмолекулярных образований смесей образца 1 с образцами 4 и 6 от их состава

Поступила в редакцию
15 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Франц, пат., 1335515, 1962.
2. Пат. США, 28311826.
3. С. Б. Красовская, З. А. Загулина, А. А. Конкин, Химич. волокна, 1970, № 1, 19.
4. З. С. Бунарева, Б. С. Дюрнбаум, И. С. Дорохина, М. А. Жаркова, В. С. Клименков, 1963, № 6, 10
5. Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., A13, 395, 1971.
6. К. Димов, Е. Дилова, Химич. волокна, 1972, № 6, 21.
7. A. Dobry, C. Boyer, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947.
8. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
9. G. E. Molau, Polymer Letters, 3, 1007, 1965.
10. J. Cypryk, M. Laczkowski, S. Piechunki, Faserforsch. und Textiltechn., 14, 265, 1963.