

УДК 541.64 : 539.2

© 1991 г. И. Г. Силинская, Т. Н. Спирина, А. В. Новоселова,
О. В. Каллистов, А. В. Сидорович, Ю. Н. Сазанов,
В. Н. Згонник

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

Методом рассеяния поляризованного света проведено исследование структуры растворов поли(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты (ПАК), линейного ПАН и модифицированного ПАН (ПАН-1), а также их смесей с различным содержанием исходных компонентов в интервале концентраций 1–13%. В растворах ПАН-1 и его смесей с ПАК по сравнению с растворами чистой ПАК имеет место более высокая структурная упорядоченность; ПАН-1 и его смеси с ПАК в растворе проявляют тенденцию к кристаллизации. Подтверждено полимер-полимерное взаимодействие ПАК – ПАН-1 в растворах смесей. В 13%-ном растворе смеси ПАК с ПАН-1 (80 : 20) обнаружены процессы ассоциации, развивающиеся во времени и достигающие максимума через 7–8 сут. Сочетание значительных размеров ассоциатов макромолекул, свойственных растворам ПАК, и возникающей в присутствии ПАН-1 высокой микроанизотропии обеспечивает хорошие деформационно-прочностные свойства композиционных материалов на основе смесей состава ПАК : ПАН-1 = 80 : 20 (вес %).

При создании новых полимерных материалов, отвечающих современному развитию техники, в последние годы все большее внимание уделяют не только синтезу новых полимеров, но и модификации уже широко используемых и получению на их основе полимерных смесей и композиционных материалов. В этой связи повышается роль изучения структурного состояния растворов, обусловливающего морфологию полимерных материалов и, в конечном счете, их физико-механические свойства.

Поскольку метод рассеяния поляризованного света является весьма чувствительным к возникновению как изотропных, так и анизотропных надмолекулярных образований в конденсированных системах, использование его для изучения структуры полимерных растворов различного состава и концентрации весьма перспективно.

В предлагаемой работе на количественном уровне проведено изучение структурообразования в растворах ДМАА поли(4,4'-оксидифенилен)пиromеллитамидокислоты (ПАК), ПАН и его модифицированного производного (ПАН-1), а также их смесей в интервале концентраций 1–13%.

Синтез ПАК из пиromеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира в ДМАА проводили по стандартной методике [1]. ПАН получали полимеризацией акрилонитрила под влиянием триметилкарбонолюта лития в ДМФА при -50° [2], а его модификацию осуществляли в тех же условиях при 20° с дополнительным количеством инициатора. Полимеры акрилонитрила из нейтрализованного кислотой полимеризата осаждали в воду, промывали водой и сушили на воздухе при 60° . Использованный в работе ПАН-1 по данным спектрального и элементного анализа содержал 60% мономерных звеньев, в которых нитрильные группы превращены в иминные (~50%) и карбонильные (~10%). Растворы полимеров и их смеси готовили и выдерживали при комнатной температуре.

Статистические структурные параметры растворов ($\bar{\eta}^2$ – средний квадрат флуктуаций поляризуемости; δ^2 – средний квадрат плотности оптической анизотропии;

Таблица 1

Молекулярные и надмолекулярные характеристики полимеров в растворе

Полимер	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$a_V^0, \text{ \AA}$	$a_V^{1\%}, \text{ \AA}$	$a_V^{13\%}, \text{ \AA}$	$N = \left(\frac{a_V^{1\%}}{a_V^0} \right)^3$	$a_H^{13\%}, \text{ \AA}$	$\delta^2 \cdot 10^4$	
								1 %	13 %
ПАК	2,0	80	40	500	500	1950	330	0,3	0,9
ПАН	1,0	400	100	600	570	185	410	0,05	0,2
ПАН-1	0,05	400	20	350	260	2200	160	1,0	9,0

a_V и a_H – средние радиусы корреляции флуктуаций поляризуемости и ориентации соответственно) рассчитывали из экспериментально полученных индикаторов изотропного и анизотропного рассеяния света [3] в интервале углов $40\text{--}140^\circ$ с помощью фотоэлектрического прибора светорассеяния ФПС-ЗМ при длине волны падающего излучения 578 нм. Калибровку осуществляли по бензолу, значение мутности бензола принимали равным $13,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

Растворы для приготовления пленок получали прямым смешением раствора ПАК в ДМАА с раствором ПАН-1 или в результате синтеза ПАК в растворе ПАН-1 в ДМАА. Пленки формировали методом полива, сушили на воздухе в течение суток при 40° . Толщина пленок 30–40 мкм. Имидизацию пленок проводили при нагревании до 380° . Скорость нагревания 4 К/мин.

Измерение прочности и модуля упругости пленок выполняли на универсальном приборе для механических и термомеханических испытаний полимерных волокон и пленок УМИВ-3. Конструкция прибора предусматривает проведение экспериментов в режиме растяжения со скоростью 5 мм/мин.

Для характеристики структуры изолированных макромолекул исследуемых полимеров из экспериментальных данных по рассеянию света и вязкости определены средневесовые значения \bar{M}_w и характеристические вязкости $[\eta]$ (табл. 1). Для ПАК и ПАН в ДМАА по формуле Флори [4] оценены среднеквадратичные размеры изолированных молекулярных клубков в растворе и среднеквадратичный радиус инерции изолированной макромолекулы $(R_g^2)^{1/2}$. Для ПАН-1 размеры макромолекул и их радиус инерции рассчитывали по формуле Эйнштейна [4], исходя из предположения о сферической глобуларной структуре макромолекул ПАН-1 в растворе [5]. Полученные данные позволили определить радиусы корреляции флуктуаций поляризуемости для изолированной макромолекулы в разбавленном растворе $a_V^0 = (R_g^2)^{1/2}/\sqrt{6}$ [3].

Экспериментальные значения средних радиусов корреляции флуктуаций поляризуемости a_V значительно превосходят расчетные значения a_V^0 и указывают на существование в растворах надмолекулярных образований. Из отношения объема ассоциата к расчетному объему изолированной макромолекулы определена степень ассоциации $N = (a_V/a_V^0)^3$.

Результаты, приведенные в табл. 1, подтверждают известное свойство ПАК [6] и ПАН [7] образовывать в растворах ассоциаты и свидетельствуют о высокой их прочности, так как объем этих ассоциатов сохраняется во времени в широком концентрационном диапазоне. Как следует из этих данных, наиболее ассоциированным в растворе является ПАН-1, что согласуется с особенностями его химического строения.

Информация, касающаяся структурного состояния макромолекул ПАН-1 в растворе, ограничивается лишь сообщениями о компактизации ПАН при химической циклизации, что сопровождается значительным понижением характеристической вязкости без заметного изменения ММ [5].

Проведенное нами исследование показало, что растворы ПАН-1 характеризуются более высокой степенью микроанизотропии δ^2 по сравнению с ПАН и ПАК (табл. 1), при этом размеры ориентированных областей значительно меньше, чем для линейного ПАН. Концентрационная зависимость δ^2 для свежеприготовленных растворов ПАН-1 носит экстремальный характер, т. е. растворы концентрации 3 и 6 % оказываются более структурно микроанизотропными, чем 13 %-ные растворы ПАН-1 (рис. 1, кривая 2), в отличие от растворов ПАК и линейного ПАН, для которых с ростом концентрации наблюдается незначительное монотонное увеличение параметра δ^2 .

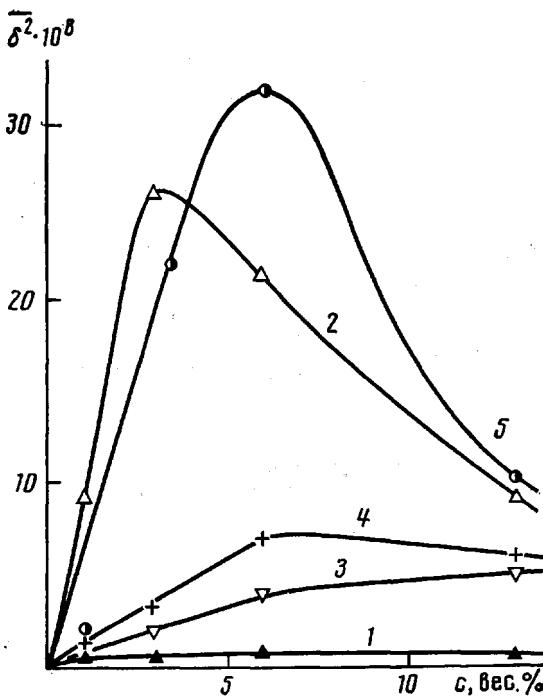


Рис. 1. Зависимость параметра $\bar{\delta}^2$ от концентрации растворов в ДМАА: ПАК (1), ПАН-1 (2), ПАК:ПАН-1=80:20 (3), 50:50 (4) и 20:80 (5)

При выдержке растворов ПАН-1 во времени их структурное состояние изменяется различным образом в зависимости от концентрации. Для 13%-ного раствора ПАН-1 временная зависимость статистических структурных параметров a_v и η^2 тоже носит экстремальный характер. Как видно из рис. 2 и 3, в первые 7 сут происходит увеличение радиуса корреляции флюктуаций поляризуемости a_v при одновременном уменьшении параметра η^2 . Это дает основание предполагать, что в растворе происходит разбухание ассоциативных структур вследствие усиления взаимодействия полимер – растворитель. Затем размеры ассоциатов начинают уменьшаться при одновременном увеличении η^2 в связи с усилением межмолекулярных полимер-полимерных взаимодействий.

Особенности структурного поведения ПАН-1 в растворе, очевидно, объясняются присутствием в нем иминных и карбонильных групп, что обусловливает проявление диполь-дипольного взаимодействия и образование водородных связей и сольвокомплексов с протонодонорами, каковым, в частности, является и сам ПАН-1 (α -Н-атом). Поэтому жесткие циклические последовательности, содержащие эти группы, разделенные подвижными акрилонитрильными звеньями, способны к взаимной ориентации, что приводит при благоприятных концентрационных условиях к дальнейшей компактизации макромолекул и их ассоциатов, вызывая увеличение оптической анизотропии раствора. Постепенная стабилизация фиксируемых объемов в растворе, возможно, является кажущейся и складывается из продолжающегося процесса компактизации макромолекул и их ассоциатов с вытеснением растворителя и продолжающегося возрастания степени ассоциации.

В процессе выдержки при комнатной температуре растворов ПАН-1 в ДМАА увеличивается интенсивность их окрашивания. Изменение оптической плотности растворов при их окрашивании приводит к изменению поглощения $K=I_0/I$, где I_0 и I – интенсивности падающего и проходящего света соответственно, длина кюветы 45 мм, длина волны пада-

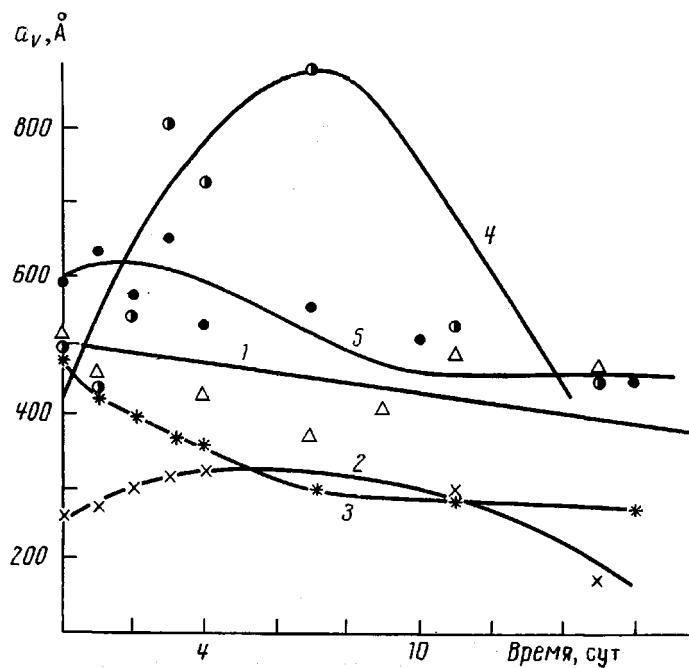


Рис. 2. Зависимость радиуса корреляции флюктуаций поляризуемости a_V от продолжительности старения растворов: [ПАК]=13% (1), [ПАН-1]=13 (2) и 6% (3); ПАК:ПАН-1=80:20, концентрация 13 (4) и 6% (5)

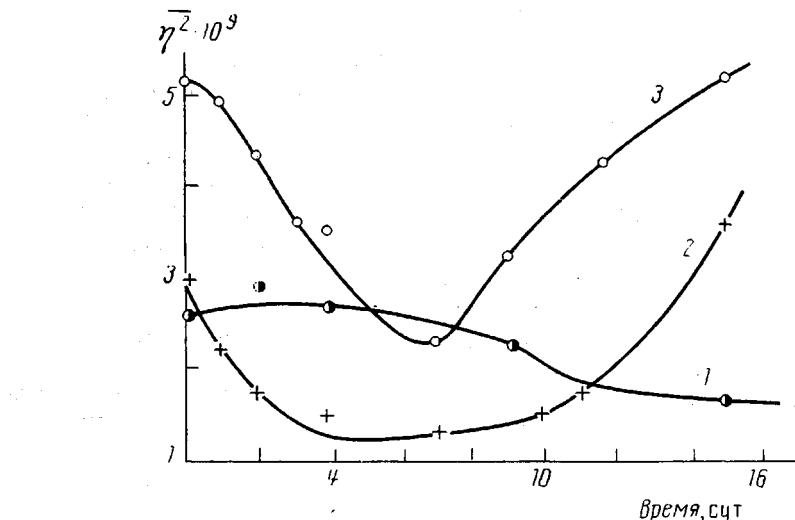


Рис. 3. Зависимость среднего квадрата флюктуаций поляризуемости $\overline{\eta^2}$ от продолжительности старения растворов концентрации 13% в ДМАА ПАК (1), ПАН-1 (2) и ПАК:ПАН-1=80:20 (3)

ющегого света 578 нм. Как видно из рис. 4, поглощение существенно увеличивается с течением времени для растворов больших концентраций, в то время как для 3%-ного раствора остается практически постоянным. Данные элементного и спектрального анализа не фиксируют химических превращений в растворе полимера. Для растворов линейного ПАН в ДМАА поглощения света с длиной волны 578 нм не наблюдали при их выдержке при комнатной температуре в течение 3 месяцев.

Применение метода светорассеяния для изучения поведения совместных растворов ПАК и обычного ПАН в ДМФА и ДМСО оказалось невоз-

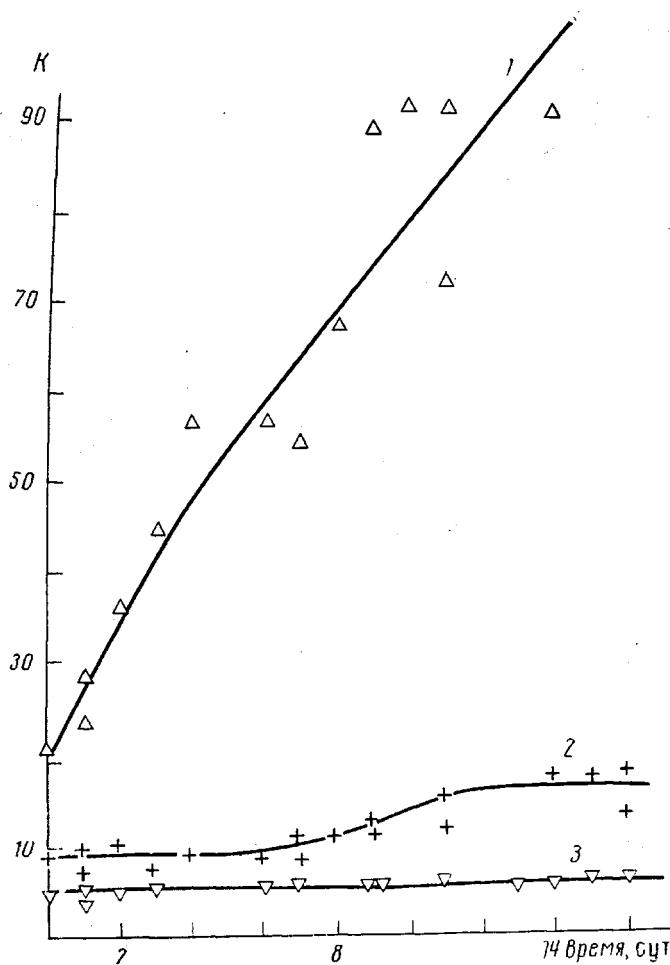


Рис. 4. Зависимость поглощения K для растворов ПАН-1 в DMAA концентрации 13 (1), 6 (2) и 3% (3)

можным, так как они были непрозрачными и неоднородными независимо от ММ полимеров и способа их совмещения (соединение растворов индивидуальных полимеров или синтез ПАК в присутствии ПАН). Совместные же растворы ПАК и ПАН-1 отличались гомогенностью и прозрачностью при любой концентрации и при различном соотношении компонентов. Хорошее совмещение в этом случае, очевидно, обусловлено взаимодействием между макромолекулами, одни из которых являются поликислотами, другие, благодаря иминогруппам, слабыми основаниями. Статистические структурные параметры получены для совместных растворов концентрации 1, 3, 6 и 13 вес.% при отношении ПАК:ПАН-1, равном 80:20, 50:50 и 20:80 по весу, что составляет 1:2, 1:8 и 1:30 в мольных долях соответственно.

Исследование показало, что статистические параметры, характеризующие структуру растворов смеси, оказались неаддитивными по отношению к параметрам исходных компонентов (рис. 5). Это подтверждает установленное ранее методом вискозиметрии и масс-спектроскопическим термическим анализом (МТА) [8] полимер-полимерное взаимодействие ПАК и ПАН-1 в растворах смеси. Анализ изменений оптической анизотропии (рис. 6) показал, что интерполимерное взаимодействие идет во времени, и его скорость в значительной мере определяется количеством ПАК в смеси. Так, в сравнительно маловязких растворах общей концентрации 3 и 6%, содержащих всего 20% ПАК от общего количества смеси, опти-

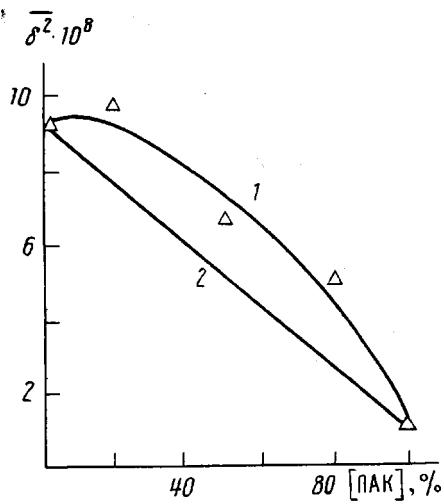


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость параметра δ^2 от содержания ПАК в растворе смеси ПАК – ПАН-1:
1 – экспериментальные данные, 2 – «аддитивная» прямая

Рис. 6. Зависимость параметра δ^2 от продолжительности старения 13% растворов в ДМАА: ПАН-1 (1), ПАК: ПАН-1 = 80 : 20 (2), 50 : 50 (3) и 20 : 80 (4)

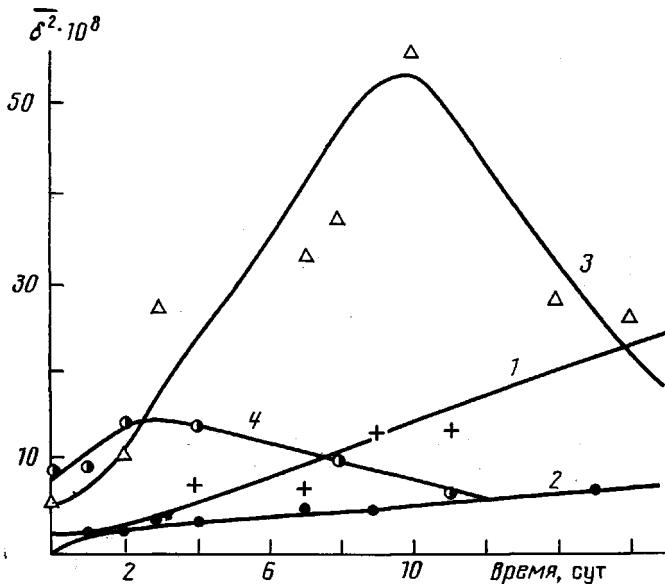


Рис. 6

ческая анизотропия достигает максимального значения уже в первые часы приготовления раствора. В более концентрированных 13%-ных растворах при содержании ПАК, равном 50% от общего количества полимеров, максимальное значение достигается через 9 сут (рис. 6, кривая 3), а при содержании ПАК, равном 80%, за 15 сут наблюдения имеет место лишь рост оптической анизотропии раствора (рис. 6, кривая 2). Наблюдаемое при этом уменьшение параметра a_h от 270 до 200 Å свидетельствует о тенденции системы к образованию кристаллического состояния [9].

При близком к эквимольному отношении ПАК и ПАН-1 (80 : 20 вес. %) и при общей концентрации полимеров в ДМАА 13% характер изменения величин a_v и η^2 во времени в значительной мере аналогичен тому, что получено для растворов ПАН-1 (рис. 2 и 3). Более яркое проявление экстремумов говорит о том, что в структурных изменениях ПАН-1 благодаря интерполимерному взаимодействию участвуют макромолекулы ПАК, для индивидуальных растворов которой изменения соответствующих параметров монотонны и незначительны. На первом этапе в совместном растворе, судя по увеличению a_v , наблюдается нарастание ассоциативных явлений. Одновременное уменьшение величины η^2 показывает, что в этом

Таблица 2

Физико-механические характеристики ПИ и композиционных пленок

Продолжительность созревания раствора, сут	σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %
	ПИ : ПАН-1 = 80 : 20 (вес. %)		полимиид (100%)	
1	90	9,8	90	22,4
4	120	13,6	89	21,1
7	175	21,6	88	20,0
10	140	11,2	86	18,3
15	93	8,4	82	17,7

случае образуются набухшие надмолекулярные структуры. На следующем этапе уменьшаются величины a_v во времени и η^2 , из чего следует, что уменьшение объемов ассоциатов сопровождается увеличением их плотности и взаимодействие типа полимер – полимер становится предпочтительнее. В менее вязких совместных растворах, где количество ПАН-1 значительно превышает эквимольное по отношению к ПАК, процессы изменения степени ассоциации во времени экспериментально не обнаружены, возможно, потому, что они завершились к моменту начала измерений.

Следует ожидать, что структурное состояние раствора и тип полимер-полимерного взаимодействия должны оказывать существенное влияние на физико-механические свойства сформованных из совместных растворов пленок. Результаты, приведенные в табл. 2, показали, что оптимальные прочностные характеристики композиционных пленок получены при выдержке совместного раствора ПАК : ПАН-1 = 80 : 20 в течение 7 сут, когда, как было показано, для такой концентрации при достаточно высокой анизотропии имеет место максимальная ассоциация и гомогенность раствора. Пленки, сформованные из 13%-ных растворов смесей ПАК и ПАН-1 при отношении исходных компонентов 50 : 50 и 20 : 80, равно как и исходного ПАН-1, характеризуемых существенно более высокими значениями оптической анизотропии, но меньшей степенью ассоциации и малыми областями корреляции ориентации, оказались хрупкими и непригодными для измерения прочностных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Беленький Б. Г., Колегов В. И. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 387.
2. Erussalimsky B. L., Novisselova A. V. // Faserforsch und Textiltechn. 1975. B. 26. S. 293.
3. Стейн Р. // Полимерные смеси. Т. 1. Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 437.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура молекул в растворах. М., 1964. С. 97.
5. Jones F. R., Skinner A. M. IUPAC Makro. 26 Intern. Macromolec. Symp. V. 1. Mainz, 1979. P. 546.
6. Каллистов О. В., Кривобоков В. В., Калинина Н. А., Силинская И. Г., Кутузов Ю. И., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 968.
7. Beevers R. B. // Macromolec. Rev. 1968. V. 3. P. 113.
8. Спирин Т. Н., Новоселова А. В., Сазанов Ю. Н., Згонник В. Н., Шибаев Л. А. // Тез. докл. Х Всесоюз. совещ. по термическому анализу. Л., 1989. С. 197.
9. Петропавловский Г. А., Каллистов О. В., Васильева Г. Г., Волкова Л. А., Наследов Д. М. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 70. № 3. С. 709.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.06.90

I. G. Silinskaya, T. N. Spirina, A. V. Novoselova,
O. V. Kallistov, A. V. Sidorovich, Yu. N. Sazanov,
V. N. Zgonnik

STRUCTURIZATION IN SOLUTIONS OF MIXTURES
OF POLYAMIDE ACID WITH POLYACRYLONITRILE
AND PROPERTIES OF FILMS ON THEIR BASE

S u m m a r y

Structure of solutions of poly(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitimide acid (PAA), linear PAN and modified PAN (PAN-1) and their mixtures having various content of initial components has been studied by the polarized light scattering method in the 1-13% concentration range. In solutions of PAN-1 and its mixtures with PAA the higher structural ordering (tendency to crystallization) comparing with pure PAA is observed. The polymer-polymer interaction in these mixtures is confirmed. In solution of the PAA : PAN-1 (80 : 20) mixture of the 13% concentration the association processes developing in time and attaining the maximum in 7-8 days are observed. The combination of essential dimensions of macromolecules associates characteristic for PAA solutions and high microanisotropy due to PAN-1 presence provides the good strain-strength properties of compositional materials on the base of PAA : PAN-1 mixtures of the 1 : 1.5 composition.