

УДК 541(64+49):532.77

© 1992 г. Т. И. Спириня, А. В. Новоселова, Ю. Н. Сазанов,
В. Н. Згонник

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ
С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ**

Кинетика образования интерполимерных комплексов ароматических полiamидокислот с модифицированным полиакрилонитрилом в растворах суммарной концентрации 0,5 мас.% изучена вискозиметрическим методом в зависимости от температуры и глубины модификации полиакрилонитрила. Наиболее прочные интерполимерные комплексы образуются между ПАК ИМ и модифицированным полиакрилонитрилом со степенью циклизации 40 мол.%. Получены корреляции между «молекулярными» параметрами интерполимерных комплексов и деформационно-прочностными характеристиками пленок на основе смесей полiamидокислот с модифицированным полиакрилонитрилом.

В работах [1–4] различными методами показано, что поли(*4,4'-оксидифенилен*)пиromеллитамидокислота (ПАК), вступая в межмолекулярное взаимодействие с такими полимерами, как поливинилпирролидон, модифицированный полиакрилонитрил (*м-ПАН*), образует в растворах интерполимерные комплексы (ИПК), которые оказывают определенное влияние на свойства композиционных материалов, полученных из этих полимеров. В настоящей работе эффект комплексообразования ПАК с *м-ПАН* наблюдали наиболее простым вискозиметрическим методом, который ранее использовался для этих целей в работах [5–8].

Синтез ПАК осуществляли стандартной методике [9]. В качестве диамина использовали 4,4'-диаминодифениловый афио, в качестве диангидридов – диангидриды пиromеллитовой кислоты, 3,3'·4,4'-бензофенонитетракарбоновой кислоты, 3,3'·4,4'-тетракарбоксidiфенилаксидиной кислоты. ПАН получали полимеризацией акрилонитрила под влиянием trimetilkaibinolяta литья в ДМФА при –50° [10]. Модификацию ПАН осуществляли при 20° в ДМФА под влиянием гидроокиси натрия или алкоксидов щелочных металлов. Строение *м-ПАН* определяли сочетанием ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Вискозиметрические исследования выполняли в гязбавленных растворах (0,5–1,0 мас %) при помощи капиллярного вискозиметра Уббелоде по стандартной методике. Время истечения растворителя 100,3 с. За процессом комплексообразования следили по отклонению удельной вязкости η_d растворов смеси полимеров от аддитивного значения [11].

Растворы полимеров и их смеси получали и выдерживали при комнатной температуре. Растворы для приготовления пленок получали прямым смешением полимеров ПАК и ПАН в ДМФА. Пленки формировали методом полива, сушили на воздухе в течение 1 сут при 40°. Толщина пленок 30–40 мкм. Термообработку пленок проводили при нагревании до 340°; скорость нагревания 4 град/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.

Известно, что совместимость полимеров в растворе прежде всего определяется степенью полимер–полимерного взаимодействия [12]. Так, ПАК

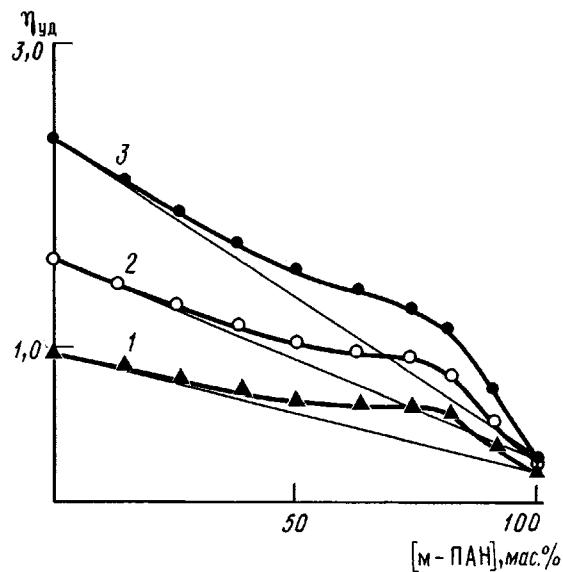


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости при 25° от состава растворов смесей ПАК ПМ и м-ПАН в ДМАА при суммарных концентрациях полимера с 0,5 (1); 0,75 (2) и 1,0 мас.% (3)

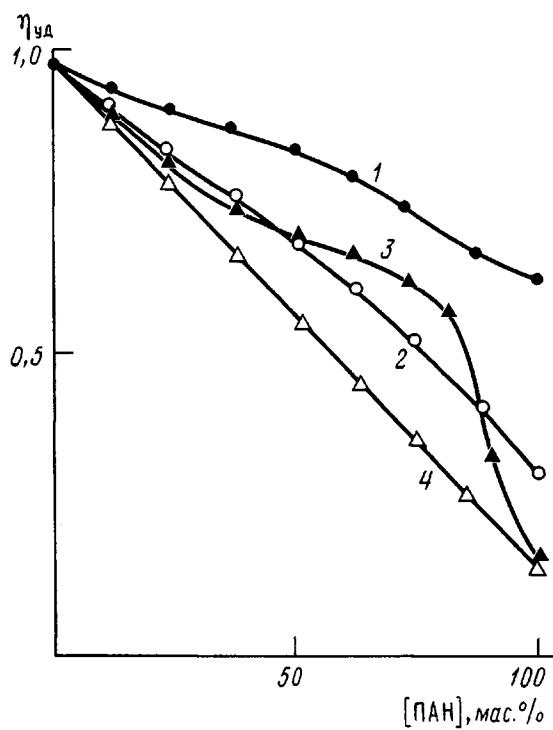


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости ($c=0,5$ мас.%, 25°) от состава растворов смесей в диметилацетамиде ПАК ПМ с ПАН (1) и с м-ПАН (2-4). Степень циклизации м-ПАН 60 (2), 40 (3) и 18 мол.% (4)

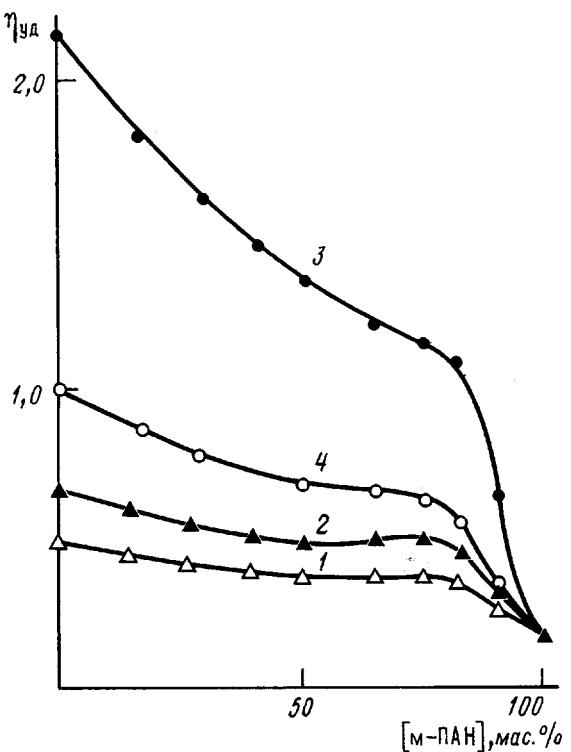


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости ($c=0,5$ мас.%) от состава растворов смесей в диметилакрилате м-ПАИ (степень циклизации 40 мол.%) с ПАК ДФО-ДФО (1), с ПАК БЗФ-ДФО (2) и с ПАК ПМ (3, 4). Значения $[\eta]$ ПАК ПМ 2,35 (3) и 1,15 дL/g (4)

и ПАН оказываются несовместимыми в растворах, о чем можно судить по мутности концентрированных растворов их смесей и качеству отлитых из них пленок (мутность, неоднородность). Несовместимость их является, очевидно, следствием отсутствия достаточно эффективного взаимодействия между этими полимерами. Для того чтобы увеличить совместимость полимеров, была проведена модификация ПАН, в результате которой в полимере появились полисопряженные связи иминных групп и карбонильные группы

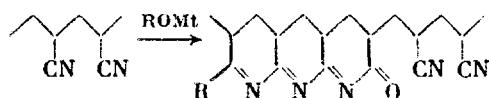


Таблица 1

Основные характеристики полиакрилонитрилов

Кривая на рис. 2	Инициатор циклизации	Степень циклизации $C=N$, мол.%	n — количество групп $C=N$ в одной циклической последовательности	Отклонение от аддитивной η_{ud} , %
1	—	0	0	5
4	NaOH	18	2	0
3	ROMt *	40	5	78,2
2	ROMt *	60	5	10,8

* ROM — третичный бутилат лития или амилат натрия.

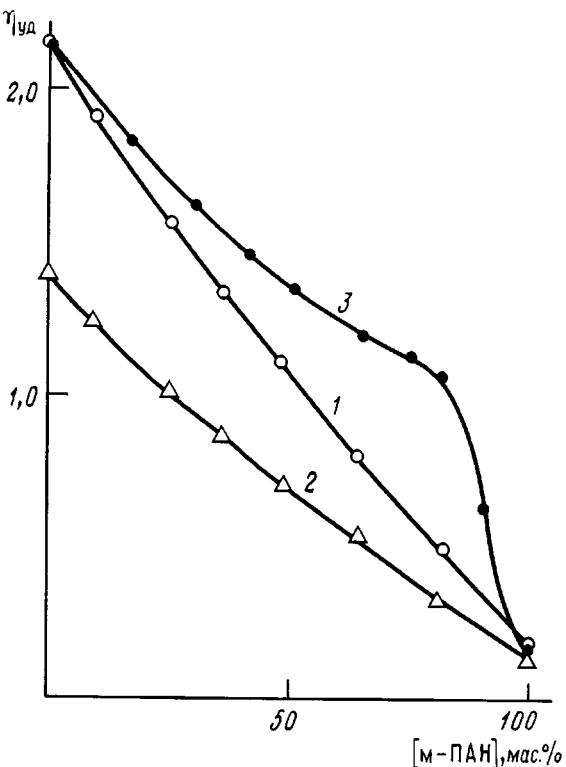


Рис. 4. Зависимость удельной вязкости ($c=0,5$ мас.-%) от состава растворов смесей ПАК ИМ с м-ПАН (степень циклизации 40 мол.-%) в DMAA. 1 – 25°, 1 моль/л LiBr; 2 – 50, 3 – 25°

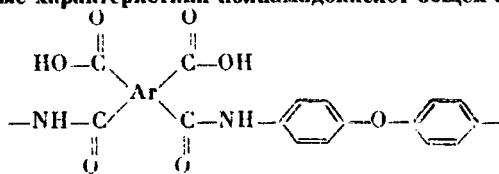
Растворы и пленки, приготовленные на основе ПАК с м-ПАН, отличаются гомогенностью и прозрачностью при любой концентрации и соотношении компонентов. Хорошее совмещение исходных полимеров, очевидно, обусловлено взаимодействием между карбоксильными группами ПАК и иминными группами м-ПАН.

Зависимости удельной вязкости $\eta_{уд}$ растворов ПАК с обычным ПАН и с м-ПАН различного строения представлены на рис. 1–4. В основной серии опытов измерения проводили при 25°. Суммарная концентрация обоих полимеров составляла 0,5 мас.-%, поскольку общий характер реологического поведения в изученном интервале (0,5–1,0 мас.-%) оказался независимым от концентрации. Во всех случаях перелом на кривых $\eta_{уд}$ – состав наблюдался при одном и том же составе. С повышением концентрации возрастала лишь величина отклонения от аддитивной $\eta_{уд}$ смеси (рис. 1), что свидетельствует о присутствии ИПК, образование которых ранее установлено методами масс-спектрометрического термического анализа, электронной микроскопии [13].

На образование ИПК оказывает влияние степень циклизации м-ПАН. Из приведенных на рис. 2 данных следует, что между ПАК и обычным ПАН имеет место незначительная степень взаимодействия (отклонение от аддитивной 5%). Анализ данных табл. 1 и рис. 2 свидетельствует о том, что наибольший эффект взаимодействия (отклонение от аддитивной $\eta_{уд}$ 78,8%) наблюдается между ПАК и м-ПАН со степенью циклизации 40 мол.-% (рис. 2, кривая 3). Состав ИПК – ПАК : м-ПАН = 20 : 80, что соответствует 1 : 30 в молярных долях, т. е. на одну карбоксиамидную

Таблица 2

Основные характеристики полiamидокислот общей формулы



Кривая на рис. 3	Аг	$[\eta]$, дл/г	Отклонение от аддитивной η_{ud} , %
1		0.75	48.1
2		1.12	76.5
3		2.35	93.6
4		1.18	78.2

группировку приходится шесть иминных групп. При использовании в качестве м-ПАН полимера, степень циклизации которого составляет 18 мол. % (рис. 2, кривая 4), образование комплексов методом вискозиметрии не наблюдали. Незначительный эффект взаимодействия (10,8 %) (рис. 2, кривая 2) был обнаружен и с циклизованным до 60 мол. % м-ПАН. В этом случае, возможно, образование ИПК полiamидокислоты с м-ПАН затруднено вследствие чрезмерной компактизации макромолекулы м-ПАН в результате внутримолекулярного взаимодействия циклических последовательностей, содержащих одновременно и иминные группы и α -Н-атомы.

Строение ПАК незначительно сказывается на комплексообразовании (табл. 2, рис. 3). Изученные нами образцы ПАК (ПМ, ДФО-ДФО, БЗФ-ДФО) различались не только строением, но и ММ. Анализ полученных данных показал, что ММ играет более важную роль в формировании ИПК, чем химическая структура ПАК. Образование ИПК в присутствии LiBr в растворе ПАК с м-ПАН в DMAA не наблюдали (рис. 4, кривая 1), что можно объяснить комплексообразованием иона Li с иминными группами. Повышение температуры до 50° приводит к изменению характера взаимодействия в растворе (рис. 4, кривая 2), что можно наблюдать по отклонению экспериментальной η_{ud} от аддитивной в отрицательную сторону.

Изучение поведения растворов индивидуальных полимеров во времени показало, что при выдерживании в течение 15 сут η_{ud} ПАК ПМ понижается в 5,5 раза, ПАК ДФО-ДФО — в 2,3 раза, ПАК БЗФ-ДФО — в 1,6 раза (табл. 3), что связано с отмеченными ранее деструкционными процессами [14]. Удельная вязкость растворов м-ПАН (40 мол. %) в DMAA в течение 15 сут возрастает в 3,0 раза, что обусловлено процессами ассоциации [15].

Таблица 3

Изменение удельной вязкости растворов полимеров и их смесей в ДМАЛ

Полимер	Значения η_{sp}		
	исходное	через 7 сут	через 15 сут
м-ПАН	0,18	0,32	0,49
ПАК ПМ	1,54	0,40	0,28
ПАК ПМ : м-ПАН = 20 : 80 (мас. %)	0,87/0,48	0,92/0,33	0,90/0,44
ПАК ДФО-ДФО	0,417	0,317	0,265
ПАК ДФО-ДФО : м-ПАН = 20 : 80 (мас. %)	0,29/0,23	0,18/0,32	0,15/0,44
ПАК БЗФ-ДФО	0,645	0,316	0,274
ПАК БЗФ-ДФО : м-ПАН = 20 : 80 (мас. %)	0,28/0,27	0,25/0,17	0,21/0,17

Примечание. Для смесей ПАК с м-ПАН в числителе — экспериментальное значение, в знаменателе — аддитивное.

Таблица 4

Физико-механические свойства полиимидных и смесевых пленок на основе ПАК и ПАИ (м-ПАН) при соотношении 80 : 20 мас. %
(Пленки термообработаны до 300°)

ПАК	Степень циклизации ПАН, мол. %	Время, сут	σ , МПа	ϵ , %
ПАК ПМ	Без ПАН	0	162,0	75
	0	0	88,3	7,5
	0	7	90,2	7,0
	0	15	74,2	6,8
	40	0	90	9,8
	40	7	175	38,8
	40	15	93	8,4
	Без ПАИ	0	129,5	46,7
	40	0	129,5	46,0
	40	7	129,5	49,0
ПАК ДФО-ДФО	40	15	125,4	17,4
	Без ПАН	0	130	18,2
	40	0	132,5	15,7
	40	7	132,4	18,8
	40	15	121,8	8,7

Наблюдаемая вискозиметрическая стабильность в течение 15 сут (табл. 3) растворов смеси состава ПАК ПМ : м-ПАН = 20 : 80 либо вызвана уменьшением роли деструкционных процессов полиамидокислоты в присутствии м-ПАН, либо является результатом суперпозиции двух процессов: деструкции ПАК и комплексообразования ПАК с м-ПАН. Результаты измерения физико-механических характеристик пленок (табл. 4), отлитых из растворов смеси полимеров (13 мас. %), показывают, что в действительности наблюдаются обе тенденции. Причем на первой стадии в течение 7 сут преобладает эффект стабилизации ПАК ПМ вследствие образования ИПК (прочность термообработанных композиционных пленок нарастает), в дальнейшем увеличиваются деструкционные процессы и прочность соответствующих пленок падает.

Понижение η_{sp} растворов м-ПАН с другими полиамидокислотами, очевидно, связано с меньшей степенью взаимодействия этих полимеров вследствие особенностей химического строения последних. Это же подтверждают физико-механические характеристики соответствующих пленок (табл. 4).

Авторы благодарят Н. Г. Бельникович за участие в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ануфриева Е. В., Котон М. М., Некрасова Т. Н., Сазанов Ю. Н., Даунгаузер С. А., Лущик В. В., Романова М. С., Спиринова Т. Н., Шевелева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1674.
2. Sazanov Yu. N., Sekei T., Antonova T. A., Jakob E., Blazzo M., Dauengauer S. A., Shibaev L. A., Spirina T. N. // Thermochim. Acta. 1986. V. 102. P. 223.
3. Спиринова 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.
4. Силинская И. Г., Спиринова Т. Н., Новоселова А. В., Сазанов Ю. Н., Калистов О. В., Сидорович А. В., Згонник В. Н. // Тез. докл. Науч.-техн. конф. «Химические волокна и материалы на их основе». Л., 1990. С. 6.
5. Бекетров Е. А., Бимендина Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата, 1977. 264 с.
6. Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
7. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.
8. Рогачева В. Б., Рыжиков С. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1674.
9. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Беленький Б. Г., Коллегов В. И. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 387.
10. Erssalitsky B. L., Novoselova A. V. Faserforsch. und Textiltechn. 1975. B. 26. H. 6. S. 293.
11. Будгов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1983. 286 с.
12. Краузе С. // Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 26.
13. Spirina T. N., Sazanov Yu. N., Shibaev L. A., Novoselova A. V., Zgonnic V. N., Sukanova T. E. // J. Therm. Anal. 1990. V. 36. P. 2329.
14. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. // Полиимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983. 308 с.
15. Силинская И. Г., Спиринова Т. Н., Новоселова А. В., Сазанов Ю. Н., Сидорович А. В., Калистов О. В., Згонник В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1617.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
05.06.91

T. N. Spirina, A. V. Novoselova, Yu. N. Sazanov,
V. N. Zonnik

COMPLEX FORMATION IN SOLUTIONS OF MIXTURES OF AROMATIC POLYAMIDE ACIDS WITH POLYACRYLONITRILE

Summary

Kinetics of formation of interpolymer complexes of aromatic polyamide acids with modified polyacrylonitrile in solutions of total concentration 0.5 mas% has been studied by the viscometry method for various temperatures and degrees of modification of polyacrylonitrile. The strongest interpolymer complexes are shown to be formed for the 40 mol% degree of cyclization of polyacrylonitrile. The correlations between «molecular» parameters of interpolymer complexes and strain-strength characteristics of films on the base of polyamide acid – modified polyacrylonitrile blends are obtained.