

УДК 541.64:543.51

© 1992 г. Н. Г. Степанов, Т. Н. Спирина, А. В. Новоселова,
Л. А. Шибяев

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ
И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

Методом масс-спектрометрического термического анализа исследовано интерполимерное взаимодействие в твердой фазе в системе полиамидокислота — полиакрилонитрил. Интерполимерное взаимодействие наблюдается только в том случае, когда полиакрилонитрил содержит в своем составе циклические звенья. Установлены оптимальные условия (степень цикличности и концентрация полиакрилонитрила в композиции), при которых происходят наибольшие изменения надмолекулярной структуры композиционных пленок.

В последнее время полимер-полимерные композиции привлекают все большее внимание исследователей [1]. Одним из таких объектов является смесь полиамидокислоты (ПАК) с ПАН [2].

Среди немногих методов исследования интерполимерного взаимодействия в твердой фазе можно выделить термоаналитические. Получаемая этими методами информация о природе и кинетике протекающих в процессе нагревания образца термохимических реакций позволяет судить об изменениях химического строения и надмолекулярной организации (НМО) образцов в результате интерполимерного взаимодействия.

Ранее методом масс-спектрометрического термического анализа было показано [3], что неизотермическая кинетика твердофазной циклодегидратации ПАК может дать информацию об особенностях НМО образцов, позволяя оценить их однородность и упорядоченность, а также относительно свободу подвижности цепей макромолекул, которая во многом определяется плотностью упаковки макромолекул. Иными словами, процесс твердофазной циклодегидратации ПАК оказался весьма удобным «зондом» для исследования особенностей НМО образцов, и по этой причине метод масс-спектрометрического термического анализа (МТА) был использован для изучения интерполимерных композиций на основе ПАК и модифицированного ПАН (мПАН) различного химического состава (разное количество циклических звеньев).

Синтез ПАК из диангида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира в ДМАА проводили по стандартной методике [4]. ПАН получали анионной полимеризацией акрилонитрила в присутствии триметилкарбиволята лития в диметилформамиде при -50° [5], а его модификацию (циклизацию) 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° .

Строение ПАН определяли элементным анализом и методом ИК-спектроскопии в таблетках с KBr на приборе UR-20. Степень циклизации ПАН определяли по убыли полосы 2245 см^{-1} .

Растворы для приготовления композиционных пленок получали прямым смешиванием раствора ПАК с раствором мПАН в ДМАА. Пленки толщиной 30–40 мкм формовали методом полива, сушили на воздухе в течение 24 ч при 40° .

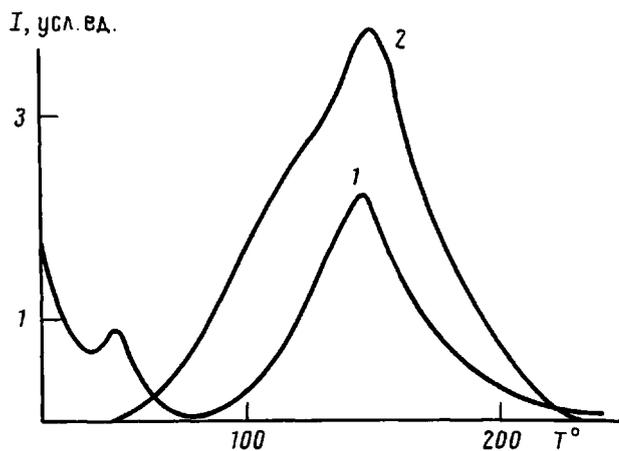


Рис. 1. МТА пленки ПАК: кривые выхода воды (1) и ДМАА (2)

МТА выполняли на приборе МХ-1320 при скорости нагревания 2 град/мин, по методике [3].

Изучение взаимодействия ПАК с линейным ПАН, не содержащим циклических звеньев, показало, что эти полимеры практически не взаимодействуют друг с другом: так, циклодегидратация пленки ПАК, полученной из раствора в ДМАА, в условиях неизотермического нагревания со скоростью 2 град/мин характеризуется температурой максимума пика выхода воды $T_m=150^\circ$ и полушириной пика выхода воды $h_p=50^\circ$ (рис. 1). Циклодегидратация ПАК в пленке, отлитой из композиционного раствора, содержащего 20 мас. % линейного ПАН, приводит к $T_m=155^\circ$ и $h_p=60^\circ$, т. е. кинетика твердофазной циклодегидратации ПАК в композиции с линейным ПАН не сильно отличается от таковой для случая чистой ПАК. По-видимому, присутствие линейного ПАН в композиции слабо влияет на конфигурационное состояние карбоксиамидных групп ПАК, и НМО макромолекул ПАК в композиционном образце практически не изменяется по сравнению с исходной ПАК. Судя по тому, что композиционные пленки и растворы получаются мутными, можно предположить, что композиция образована двухкомпонентной гетерогенной системой, каждая из компонент которой состоит из различных полимеров.

Отсутствие взаимодействия в растворе подтверждается также результатами вискозиметрических измерений: вязкость разбавленных композиционных растворов практически не отклоняется от аддитивной величины (рис. 2, кривая 1).

Совершенно иная картина наблюдается, если макромолекулы ПАН содержат в своей структуре циклические звенья (мПАН): совместимость свежеприготовленных растворов мПАН с растворами ПАК возрастает по мере увеличения степени циклизации ПАН от 5 до 50% и свежеприготовленные растворы мПАН совмещаются с ПАК в любых соотношениях. (Следует отметить, что при степени циклизации ПАН > 50% совместимость полимеров начинает ухудшаться, что определяется ухудшением растворимости ПАН.) Совместимость полимеров сохраняется и в твердой фазе: пленки, отлитые из композиционных растворов ПАК – мПАН, являются прозрачными и обладают удовлетворительными деформационно-прочностными характеристиками.

Существенным образом меняется и кинетика циклодегидратации ПАК,

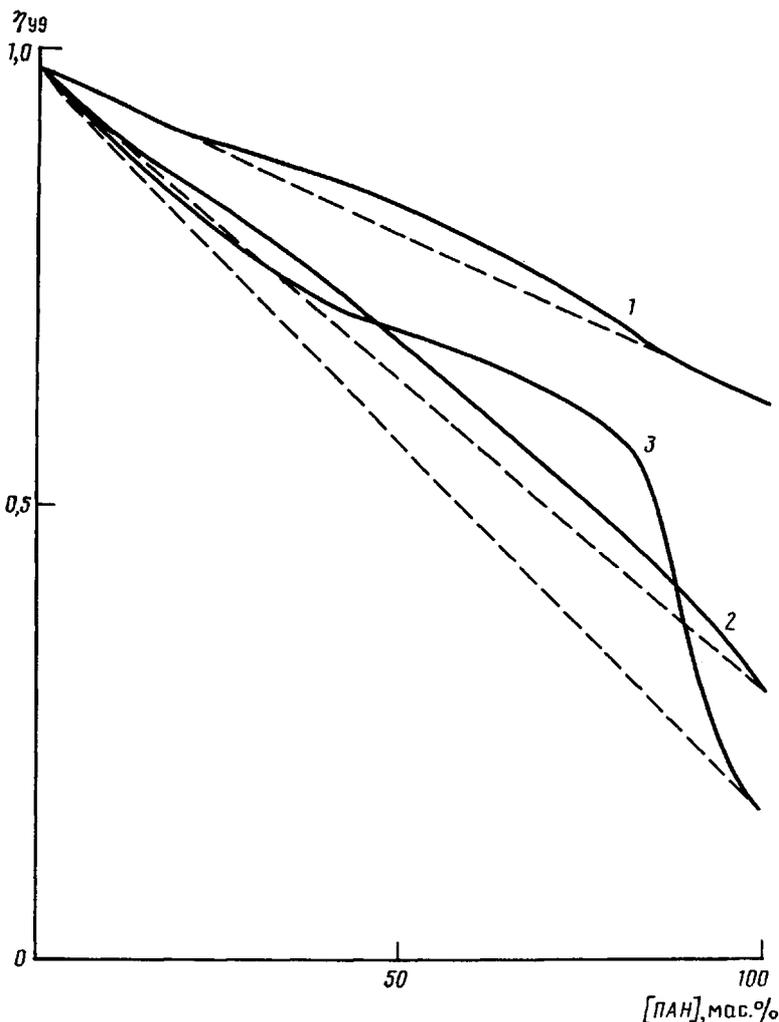


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости $\eta_{уд}$ от состава 0,5%-ных растворов в ДМАА смесей ПАК с ПАН при степени циклизации ПАН 0 (1), 60 (2) и 40 мол.% (3) при 25°. Штриховой линией показаны аддитивные прямые

входящей в состав интерполимерной композиции (табл. 1): по мере увеличения степени циклизации полиакрилонитрила наблюдается экстремальное изменение T_m и h_{cr} , которые достигают минимума при $[C=N]=44\%$. Можно предположить, что такая степень циклизации ПАН является оптимальной для интерполимерного взаимодействия данной пары полимеров. Это подтверждается вискозиметрическими данными (рис. 2): максимальное отклонение экспериментально измеренной удельной вязкости $\eta_{уд}$ разбавленных (0,5 мас.%) композиционных растворов от аддитивной величины наблюдается при степени циклизации ПАН, равной 40%.

Усиление интерполимерного взаимодействия ПАК с мПАН по мере роста степени циклизации последнего до 45% можно объяснить изменением его способности вступать в донорно-акцепторные взаимодействия путем образования иминовых групп. Это подтверждается тем, что пленки, отлитые из раствора ПАН в амидном растворителе, после сушки содержат в своем составе растворитель в количестве, примерно эквимолярном со-

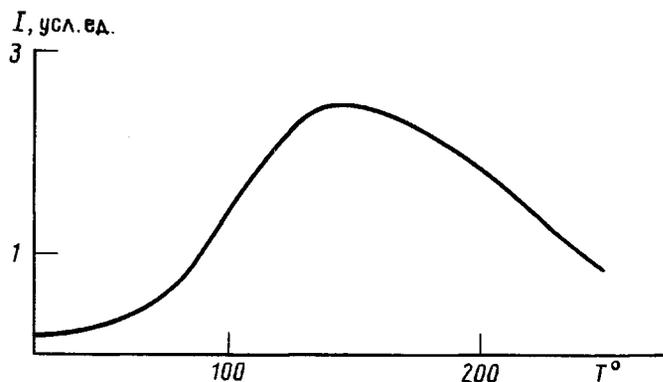


Рис. 3. Кривая выхода ДМАА в процессе нагревания пленки мПАН

держанию циклических звеньев. Растворитель, входящий в состав сольвокомплекса, удерживается в нем достаточно прочно и в процессе нагревания выходит лишь при относительно высокой температуре (рис. 3).

Как видно из рис. 2, максимальное отклонение удельной вязкости от аддитивной и, следовательно, максимальное интерполимерное взаимодействие наблюдаются при концентрации мПАН в растворе 75–80% при степени циклизации ПАН, равной 40%. Однако то, что реализуется в разбавленных (0,5%) растворах, не удастся воплотить в твердой фазе. Во-первых, сам мПАН не является пленкообразующим полимером (пленки из него растрескиваются в процессе сушки), и поэтому композиционные пленки с большим содержанием мПАН обладают плохими механическими свойствами. Во-вторых, ПАК, являющаяся форполимером, не представляет практической ценности: ценность представляет лишь полиимид, получающийся из ПАК обычно термическим путем, при нагревании до 300–350°. При такой температуре в обоих полимерах протекают химические реакции (замыкание имидного цикла в ПАК, термическая циклизация ПАН [6]), сопровождающиеся значительным повышением жесткости макромолекул и перестройкой НМО образца [4]. Указанные процессы приводят к резкому ухудшению механических характеристик (табл. 2), поэтому реально можно работать с композицией с содержанием мПАН ≤ 30 мас. %.

В то же время, судя по кинетике твердофазной циклодегидратации ПАК, основные структурные изменения в твердой фазе, обусловленные интерполимерным взаимодействием, происходят в интервале концентраций мПАН в композиции от 20 до 30 мас. % (табл. 2). По-видимому, в данном случае можно говорить о своего рода кооперативном изменении

Таблица 1

T_m и $n_{1/2}$ пика выхода циклодегидратационной воды в процессе прогревания композиционных пленок ПАК - мПАН в зависимости от степени циклизации ПАН (Концентрация ПАН в композиции 30 мас. %)

Степень циклизации ПАН, мол. %	T_m°	$n_{1/2}$	Степень циклизации ПАН, мол. %	T_m°	$n_{1/2}$
0	150	50	49	130	30
19	154	35	56	155	35
44	122	22	58	159	34

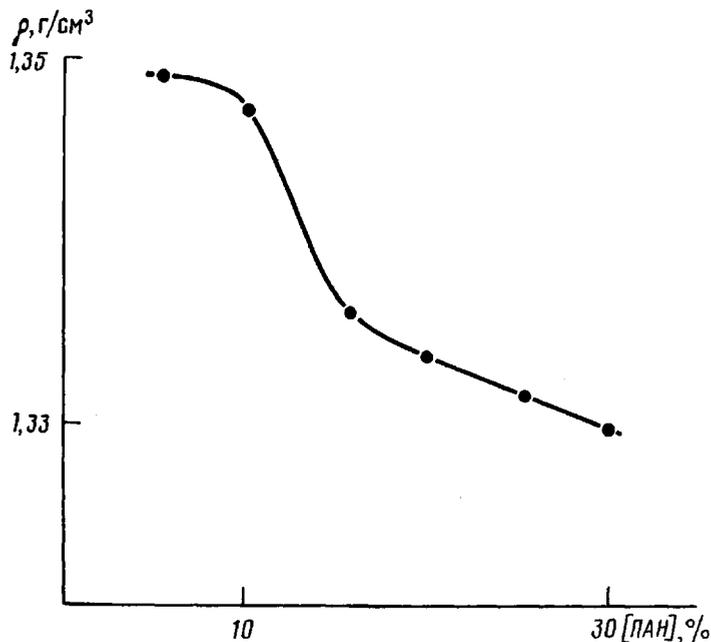


Рис. 4. Зависимость плотности композиционных пленок ПАК – мПАН от содержания мПАН в композиции

в НМО твердых композиционных образцов в указанном интервале концентраций мПАН. Достаточно широкий интервал кооперативного перехода (10% по концентрации ПАН) можно объяснить полидисперсностью исходных полимеров, а также пониженной подвижностью макромолекул в концентрированных растворах в той стадии, когда закладывается структура твердого образца. Можно предположить, что при малом содержании мПАН в композиции НМО образцов определяется ПАК-компонентой, и макромолекулы ПАН подстраиваются под нее. При повышенных концентрациях ПАН возникает НМО совершенно иного типа, определяемая интерполимерным взаимодействием компонент. Судя по уменьшению h_c при увеличении содержания мПАН в образце, можно сказать, что при

Таблица 2

Результаты МТА композиционных пленок ПАК – мПАН и деформационно-прочностные характеристики этих пленок, прогретых до 350°
(Степень циклизации ПАН 47%)

Содержание ПАН в композиции, мас. %	T_m°	$h_{1/2}^a$	σ , МПа	ϵ , %
0	150	50	162	75
5	140	38	—	—
10	140	40	160	43
15	140	40	—	—
20	138	38	175	39
25	130	32	—	—
30	122	22	84	8
50	122	22	—*	—*

* Пленки хрупкие, не удается измерить предел прочности σ и разрывное удлинение ϵ .

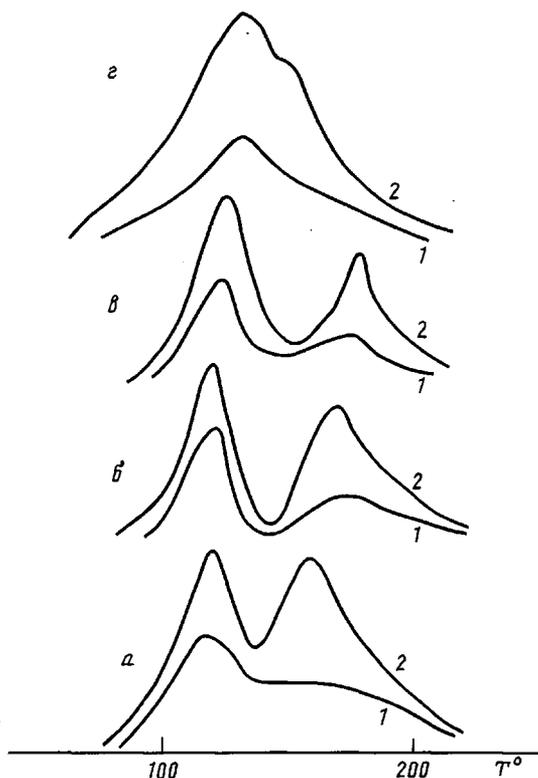


Рис. 5. Зависимость кинетики выхода воды (1) и растворителя (2) в процессе прогрева композиционных пленок ПАК - мПАН от времени выдержки мПАН в реакционной смеси перед смешением с раствором ПАК. Время выдержки: 1 (а); 2 (б); 3 (в) и 4,5 ч (г)

этом образуется более упорядоченная и однородная структура, чем в случае чистой ПАК. Уменьшение T_m в этом случае свидетельствует об облегченной по сравнению с чистой ПАК подвижности основных цепей ПАК. В данном случае это происходит за счет снижения плотности (рис. 4) и, как следствие, увеличения свободного объема образцов.

Особый интерес представляет исследование методом МТА кинетики и характера взаимодействия ПАК и мПАН в зависимости от условий получения последнего. На рис. 5 приведены МТА кривых циклодегидратации композиционных пленок ПАК - мПАН, для которых ПАН был предварительно состарен в растворе (перед смешением с раствором ПАК) путем его выдерживания в реакционной смеси в присутствии катализатора циклизации в течение 1, 2, 3, и 4,5 ч). Видно, что три из четырех образцов характеризуются бимодальной кривой выхода растворителя и циклодегидратационной воды. Очевидно, это свидетельствует о том, что ПАК находится в двух различных состояниях, т. е. система гетерогенна.

Первый пик выхода циклодегидратационной воды при $T_m = 150^\circ$ совпадает по температуре с таковым для индивидуальной ПАК и может характеризовать, по-видимому, ту часть ПАК, которая не вошла в состав интерполимерного комплекса. Второй пик выхода циклодегидратационной воды имеет более высокую T_m , которая к тому же возрастает по мере увеличения времени выдержки мПАН в реакционной системе (1-3 ч) от 160 до 185°. Его существование можно связать с циклизацией той части

ПАК, которая входит в состав комплекса. Рост T_m можно объяснить уменьшением подвижности карбоксиамидных групп вследствие увеличения жесткости структуры интерполимерного комплекса. Как видно из рис. 5, площадь второго пика уменьшается с увеличением времени выдержки мПАН, и в конечном итоге этот пик исчезает, что свидетельствует об уменьшении (до полного исчезновения) доли ПАК в составе комплекса. Этот вывод подтверждается тем фактом, что при выдержке мПАН в течение 4,5 ч не удается получить гомогенную композиционную пленку — она расслаивается в процессе сушки.

Поскольку по данным ИК-спектроскопии химический состав мПАН изменяется в процессе данного опыта незначительно (степень циклизации 50–51%), приведенные факты могут быть объяснены склонностью мПАН к самоассоциации в растворе [7], особенно сильно проявляющейся в процессе выдержки мПАН в реакционной смеси в присутствии катализатора циклизации. Образующиеся ассоциаты обладают плотной жесткой структурой, и проникновение макромолекул ПАК в них затруднительно.

Следует отметить, что на характер кривых, полученных для сольво-комплекса ПАК — мПАН, влияет также время выдерживания смеси полимеров в растворе до момента отливки пленки, т. е. число контактов между полимерами растет по мере созревания раствора, что является типичным для полимер-полимерного взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата, 1977. 264 с.
2. Федорова Р. Г., Кудрявцев Г. И., Оприц Э. Г., Троицкая О. В., Никитина О. А., Смирнова А. Н., Худоцев Н. Ф. // Хим. волокна. 1988. № 2. 11 с.
3. Шibaев Л. А., Степанов П. Г., Сазанов Ю. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. 934 с.
4. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склазкова В. И., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Белянский Б. Г. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 2. С. 387.
5. Erussalimsky B. L., Novoselova A. V. // Faserforsch. und Textiltech. 1975. В. 26. Н. 6. S. 293.
6. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М., 1974. 250 с.
7. Силинская И. Г., Спирина Т. П., Нососелова А. В., Каллистов О. В., Сидорович А. В., Сазанов Ю. П., Зонник В. П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1617.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
25.07.91

N. G. Stepanov, T. N. Spirina, A. V. Novoselova,
L. A. Shibaev

MASS-SPECTROMETRIC THERMAL ANALYSIS OF COMPOSITIONS ON THE BASE OF POLYAMIDE ACID AND POLYACRYLONITRILE

Summary

Interpolymer interaction in the solid phase in the polyamide acid — polyacrylonitrile system has been studied by mass-spectrometric thermal analysis method. Interpolymer interaction is observed only for polyacrylonitrile containing cyclic units. The optimal conditions (degree of cyclization and concentration of polyacrylonitrile in a composition) for the most changes in the supermolecular structure of compositional films were found.