

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯУ

УДК 678.01:539.42

Г. С. МАНЕНOK, Н. Р. ПРОКОПЧУК, И. А. ШИНГЕЛЬ,
В. А. АРТАМОНОВ, В. С. СОЛДАТОВ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИАМИДНЫХ ПЛЕНOK

Исследованиями ряда авторов [1—4] показано, что существует взаимосвязь между механическими свойствами полимерных волокон и пленок и свойствами растворов, из которых они сформованы. В работах [2—5] обнаружена связь между свойствами невтянутых волокон и пленок и вязкостью концентрированных растворов. Было показано [1], что существует обратно пропорциональная зависимость механической прочности волокон поливинилхлорида от размера надмолекулярных частиц, который в свою очередь зависит от температуры растворения полимера. Также обнаружено влияние конформационных перестроек макромолекулярных цепей в растворе на свойства полимеров в твердом состоянии [6].

В настоящей работе проведено исследование механических свойств пленок сополиамида марки ПА-6/66-4, полученных из муравьинокислых растворов, в зависимости от температуры растворения.

Экспериментальная часть. Сополиамид ПА-6/66-4 является продуктом совместной поликонденсации ϵ -капролактама и соли адипиновой кислоты с гексаметилендиамином. Среднечисловая молекулярная масса нефракционированного образца равна 15 000, а средневесовая — 28 000 [7].

В качестве растворителя использованы смеси муравьиной кислоты (99%, марки ч. д. а.) с нерастворителем, содержащие 70 и 75% HCOOH в исходной смеси. Растворы готовили при непрерывном перемешивании в воздушном термостате при температурах $-1,5$ — $+60$ °C. Температура в термостате поддерживалась в пределах $\pm 0,2$ °C.

Исследования проводили на образцах полимера в виде пленок, полученных мокрым формованием из 22%-ных растворов с последующей отмывкой водой от растворителя. Были использованы воздушно-сухие образцы. Для ИК-спектроскопических измерений получены пленки толщиной 10—12 мкм, для измерения механических свойств — 70—100 мкм.

ИК-спектры записаны на спектрофотометре UR-20 (щелевая программа 3,8, условия регистрации 64/4/10) в области 400—4000 см⁻¹. Интегральные интенсивности поглощения определены весовым методом. Механическая прочность и удлинение на разрыв сополиамидных пленок исследованы на приборе УМИВ-3 на воздухе при 20 °C. Зажимная длина образцов 25 мм, скорость деформирования 5 мм/мин. Вязкость разбавленных растворов (0,1—1,0 г/дл) измерена на капиллярном вискозиметре с висязим уровнем типа ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0,86 мм. Электронно-микроскопические исследования поперечных срезов пленок выполнены на микроскопе Нацлаб-7 фирмы «Оптон» (ФРГ).

Сополиамидные пленки имеют пористую структуру, как видно из рис. 1. Пленки, полученные из раствора полимера в растворителе, содержащем 75% HCOOH, являются крупнопористыми с диаметром ячеек 4,2—5,6 мкм, которые разделены плотными перегородками толщиной 0,5—0,9 мкм. Второй уровень пористости (поры в стенках ячеек) отсутствует. Размер ячеек в верхнем слое (обращенном к осадительной

ванне) значительно меньше (2,2—2,9 мкм). В этих образцах имеется большое количество тупиковых и изолированных пор, особенно в верхнем слое, а в образце, полученном при 25°, также и в нижнем (обращенном к подложке) (рис. 1, б). Пленки, полученные из раствора с содержанием 70% HCOOH в растворителе, имеют мелкопористую структуру с развитым вторым уровнем пористости, диаметр ячеек 2,6 мкм, диаметр пор в стенках ячеек 0,4 мкм, в верхнем слое 2,0 и 0,3 мкм соответственно. Для верхнего слоя характерно наличие тупиковых пор.

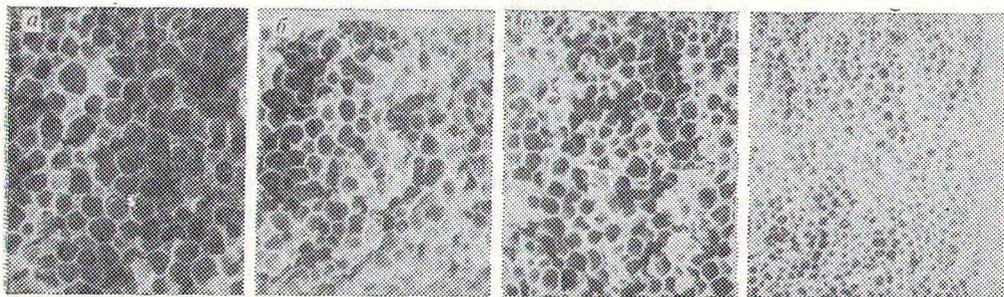


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии поперечных срезов пленок, сформированных из 22%-ных растворов сополиамида в растворителях, содержащих 75% HCOOH (а—в) и 70% HCOOH (г), полученных при температурах растворения: а — 12°, б, г — 25°, в — 45 °С. Ув. 1000

Исследованы механическая прочность и удлинение на разрыв пленок сополиамида, полученных из растворов, в зависимости от температуры растворения полимера. Зависимости механической прочности (σ) от температуры растворения имеют экстремальный характер (рис. 2). Максимальную прочность имеет пленка, сформованная из раствора, приготовленного при температуре растворения 25°.

Экстремальная зависимость механической прочности от температуры растворения полимера получена также для волокон, сформованных из диметилформамидных растворов поливинилхлорида [4]. Наблюдаемую зависимость авторы объясняют изменением надмолекулярной структуры и подвижности макромолекулярных цепей полимера при повышении температуры растворения.

Нами были определены теплоты активации вязкого течения (ΔH) концентрированных растворов сополиамида, из которых сформованы исследуемые пленки [7]. ΔH имеют значения 6,5—6,8 кДж/моль и практически не зависят от температуры растворения полимера. Низкие значения теплот активации вязкого течения соответствуют небольшим

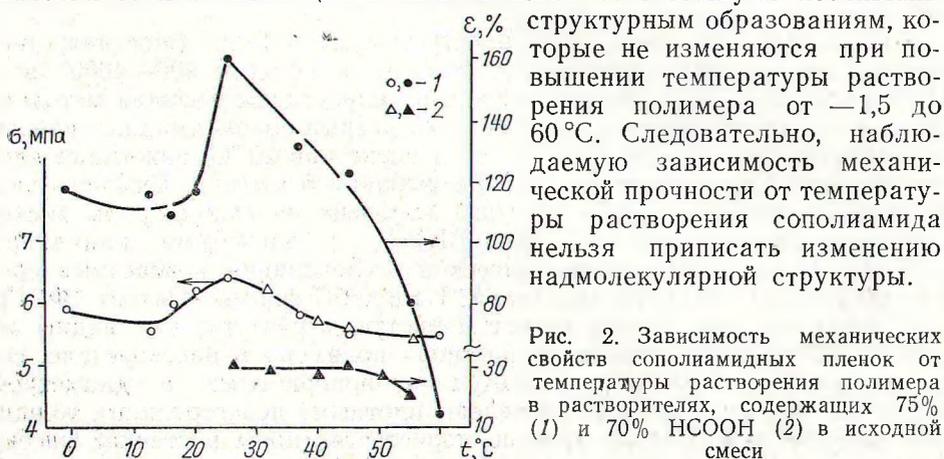


Рис. 2. Зависимость механических свойств сополиамидных пленок от температуры растворения полимера в растворителях, содержащих 75% (1) и 70% HCOOH (2) в исходной смеси

Данные ИК-спектроскопических измерений пленок сополиамида

Температура растворения, °С	Положение максимумов полосы поглощения N—H, см ⁻¹	Интегральная интенсивность полосы поглощения N—H, см ²	Амид III		Амид V	Амид VI
			1205	1278	693	587
			940	940	940	940
—1,5	3315	8,4	0,270	0,368	0,200	0,125
12,5	3315	9,2	0,326	0,347	0,200	0,113
20,0	3313	9,3	0,146	0,174	0,099	0,063
25,0	—	—	0,176	0,218	0,124	0,079
30,0	3310	9,7	—	—	—	—
36,7	—	—	0,172	0,200	0,109	0,069
40,0	3310	9,8	—	—	—	—
45,0	3310	9,8	0,247	0,305	0,158	0,105
55,0	3310	11,6	0,255	0,306	0,158	0,083
60,0	3310	10,5	—	—	—	—

Дополнительную информацию о структуре полимерных цепей можно получить из ИК-спектроскопических измерений. Из анализа инфракрасных спектров было обнаружено, что кристалличность образцов практически одинакова в исследованной области температур. Наблюдается низкочастотный сдвиг полосы валентного колебания N—H в области 3315—3310 см⁻¹ (таблица), которую относят к валентным колебаниям N—H, возмущенным водородными связями [8]. Авторами [8] высказано предположение, что эта полоса обусловлена колебаниями группы N—H в *транс*-конфигурации амидной группировки.

Интегральная интенсивность поглощения полосы N—H валентного колебания увеличивается с ростом температуры растворения полиамида, при которой приготовлены образцы (таблица). Известно, что низкочастотный сдвиг и увеличение интегральной интенсивности поглощения полосы валентных колебаний N—H может служить мерой энергии межмолекулярного взаимодействия в полиамидах [8, 9]. Из данных таблицы следует, что межмолекулярное взаимодействие несколько усиливается в образцах, полученных при более высокой температуре растворения полимера.

Ранее [10] нами было показано, что увеличение концентрации муравьиной кислоты в растворе также способствует усилению межмолекулярного взаимодействия в сформованных пленках сополиамида. Как правило, чем сильнее межмолекулярное взаимодействие в полимере, тем выше механическая прочность. Но в образцах, полученных из растворов, содержащих 75 и 70% HCOOH, σ практически одинакова и уменьшается с увеличением температуры растворения полимера от 25 до 60°, несмотря на то что межмолекулярное взаимодействие несколько усиливается.

В нашем случае характер зависимости механической прочности пленок от температуры растворения аналогичен температурной зависимости характеристической вязкости растворов сополиамида (рис. 3). Поскольку известно, что характеристическая вязкость имеет физический смысл меры гидродинамического объема макромолекулярного клубка [11], то из данных рис. 3 следует, что размер макромолекул сополиами-

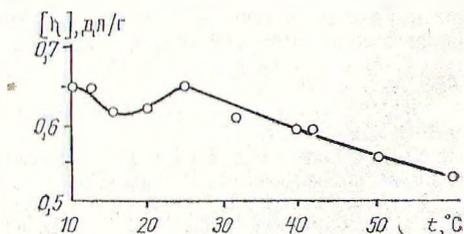


Рис. 3. Температурная зависимость характеристической вязкости растворов сополиамида в растворителе с содержащем 75% HCOOH

да сложным образом зависит от температуры. Для концентрированных растворов сополиамида также обнаружена прерывистая зависимость вязкости от температуры растворения, хотя и отличающаяся от разбавленных растворов [7]. Резкие изменения характеристической вязкости в интервале температур 10—25° можно отнести за счет изменения конформаций полимерных цепей согласно заключениям, высказанным в работах [12, 13]. Изменение конформаций полиамидных цепей в растворе приводит к изменению конформаций и в осажденном полимере (в пленке), что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Были вычислены относительные интенсивности частот колебаний конформационно чувствительных полос: амид III, амид V, амид VI [9] по отношению к полосе 940 см⁻¹, которую относят к колебаниям кристаллической фазы полиамида. Полученная зависимость относительной интенсивности от температуры растворения имеет минимальные значения в области температур 20—35 °С (таблица).

Для других полимеров также была обнаружена связь прочности с конформацией макромолекул в разбавленных и концентрированных растворах, в частности для волокон из полиакрилонитрила [14].

Изменение относительного удлинения при разрыве от температуры растворения полимера в растворителе, содержащем 75% НСООН, также имеет экстремальный характер (рис. 2). При уменьшении концентрации кислоты в растворителе (70% НСООН) эластичность полученных образцов сильно снижается. Из-за низкой растворимости сополиамида в этом растворителе не удалось получить зависимость механических свойств от температуры растворения ниже 25°. Падение эластичности образцов, вероятно, связано с изменением пористой структуры пленок (рис. 1). Хотя общая пористость пленок отличается не более чем на ±2,5%, пленки, полученные из 75% НСООН, непроницаемые, а из 70% НСООН являются мембранами [15].

Результаты исследования позволяют предположить, что характер изменения механических свойств микропористых пленок из сополиамида от температуры растворения полимера коррелирует с изменением конформаций полимерных цепей в растворе и в осажденном полимере.

Summary

The effect of a polymer dissolving temperature on the mechanical properties of copolyamide films has been studied. The extreme dependence of the mechanical properties on a polymer dissolving temperature has been established.

Литература

1. Алексеева В. М., Фихман В. Д., Кленин В. И. // Высокомолек. соед. 1970. Т. 12А, № 11. С. 2532—2538.
2. Зверев М. П., Зубов П. И., Бараш А. Н. и др. // Высокомолек. соед. 1974. Т. 16А, № 3. С. 511—518.
3. Крохина Л. С., Кулезнев В. Н., Люсова Л. Р., Глаголев В. А. // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18А, № 3. С. 663—668.
4. Зубов Л. Н., Пакшвер А. Б., Фихман В. Д., Меерсон С. И. // Хим. волокна. 1968. № 1. С. 26—28.
5. Гусев А. Ф., Каталевский Е. Е., Дубяга В. П. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1977. С. 79—81.
6. Глазковский Ю. В., Малышева И. И. // III Международ. симпозиум по химическим волокнам. Т. 1. Физико-химические проблемы производства волокон. Калинин, 1981. С. 100—102 (Препринт).
7. Маненок Г. С., Артамонов В. А. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1986. № 6. С. 79—84.
8. Шаблыгин Л. В., Пахомов П. М. // Высокомолек. соед. 1979. Т. 21В, № 3. С. 612—616.
9. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 315.
10. Маненок Г. С., Артамонов В. А., Шингель И. А., Прокопчук Н. Р. // Высокомолек. соед. 1986. Т. 28В, № 6. С. 448—451.
11. Иржак В. И. Карбоцепные полимеры. М., 1977. С. 192.

12. Gargallo L., Guemes C. L., Radic D. // Eur. Polym. J. 1984. Vol. 20, N 5. P. 483—486.
13. Chiantore O., Trassarelli L., Quaita M. // Makromolek. Chem. 1982. Vol. 183, N 9. P. 2257—2263.
14. Зверев М. П., Бараш А. Н., Никонорова Л. П. и др. // Высокомолек. соед. 1967. Т. 9А, № 4. С. 927—932.
15. Маненок Г. С., Баран Г. М., Карпинчик Е. В. и др. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук. 1987. № 2. С. 84—88.

*Институт физико-органической химии
АН БССР*

*Поступила в редакцию
05.12.86*

УДК 677.529+546.77

Г. В. СНОПКО, Н. В. ГУЛЬКО, И. Н. ЕРМОЛЕНКО

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО ПОЛИМЕРА НА СВОЙСТВА МОЛИБДЕНУГОЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Комплекс важных для практического использования свойств элементсодержащих угольных волокон зависит от режимов их получения и определяется не только структурной упорядоченностью углерода, но и общим содержанием, объемным распределением и фазовым составом соединений легирующих элементов в них [1]. Свойства материалов на основе таких волокон могут значительно изменяться, если входящие в их состав соединения легирующего элемента взаимодействуют со средой, в которой данный материал эксплуатируется.

В работе [2] показано влияние температуры и среды пиролиза гидратцеллюлозы, пропитанной раствором парамолибдата аммония, на состояние молибдена в составе получаемых молибденугольных волокон, перспективных, в частности, для использования в качестве активного наполнителя полимерной матрицы [3]. Целью данного исследования явилось изучение влияния способа введения молибдена и вида исходного полимера на свойства получаемых при последующей карбонизации молибденугольных волокон (Мо-УВ), а также изменения их состава и свойств в результате взаимодействия с некоторыми средами.

В качестве исходных для Мо-УВ использованы два вида волокнистых полимеров, наиболее распространенных в настоящее время для получения углеродных волокон [4]: гидратцеллюлоза (ГЦ) и полиакрилонитрил (ПАН), а также анионообменные производные этих полимеров. Введение молибдена в состав ГЦ и ПАН осуществляли их пропиткой растворами Na_2MoO_4 (0,35 М) и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (парамолибдат аммония, называемый далее для краткости ПМА,— 0,05 М). При таком соотношении концентраций содержание молибдена (г/ат) одинаково для обоих растворов. Полного растворения ПМА достигали подщелачиванием раствором аммиака до рН 12 (ПМА-1) или подкислением раствором соляной кислоты до рН 2 (ПМА-2). Оптимальное время пропитки для достижения максимального введения молибдена в состав полимера равно 8 ч при модуле 1 : 10. Подобная пропитка, согласно полученным нами спектральным данным, не ведет к образованию химических связей с фрагментами полимерных молекул. В состав анионообменных производных ГЦ и ПАН молибден вводили ионообменной сорбцией из раствора ПМА-2 с последующей отмывкой неадсорбированного молибдена; в таких условиях молибдат-ионы благодаря образованию химических связей с ионогенными группами анионита жестко фиксированы в полимерной матрице.

Карбонизацию осуществляли в инертной среде (гелий) при скорости повышения температуры 1,5 К/мин до конечной температуры термообработки (ТТО) 1270 К. Содержание молибдена в образцах Мо-УВ определяли методом сжигания [5], прочность при разрыве — по известной методике измерения разрывной прочности элементарных нитей [6].