

УДК 678-13:678(544+745):620.183

**ВЛИЯНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА НА СТРУКТУРУ
И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ СМЕСЕЙ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ
И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

***Н. И. Наймарк, Б. В. Васильев, Ф. С. Заспинок,
Н. Г. Щербакова, В. А. Ландышева, В. Е. Ложкин***

Эффективным методом модификации свойств высокомолекулярных материалов является использование смесей полимеров. В основе этого метода лежит принципиальная возможность регулирования свойств системы за счет изменения ее химического состава и молекулярной структуры путем планомерного подбора смешиаемых полимеров.

Свойства смесей полимеров во многом определяются отношением смешиемых компонентов друг к другу, т. е. их совместимостью [1—3].

Молекулярные смеси совместимых полимеров являются, по существу, материалами с совершенно новыми свойствами, и изделия из них могут иметь высокий уровень физико-механических показателей. Но совместимые системы полимеров являются редким исключением. Смеси несовместимых полимеров имеют, как правило, грубодисперсную структуру, поэтому изделия из них характеризуются низкими показателями физико-механических свойств. Если же из несовместимых полимеров каким-либо способом удается получить высокодисперсную смесь, то сформованные из нее изделия, сочетаая свойства смешиемых компонентов, обладают прочностными характеристиками, превышающими свойства лучшего из компонентов.

Одним из способов повышения однородности и стабильности смесей несовместимых полимеров является введение в систему привитого сополимера [1, 4].

Ранее нами было показано [4, 5], что введение в смесь несовместимых ацетилцеллюзы (АЦ) и полиакрилонитрила (ПАН) их привитого сополимера позволяет значительно повысить однородность и стабильность смесей растворов, хотя и не предотвращает их расслоения, т. е. создает кинетическую совместимость. Это способствует улучшению механических свойств волокна, полученного из смеси.

Можно предположить, что состояние исходного раствора, регулируемое присутствием привитого сополимера, должно существенно сказываться на структуре формируемого волокна и именно этим путем влиять на уровень физико-механических показателей.

Предметом данного исследования является изучение структуры смесей АЦ и ПАН в конденсированном состоянии и влияния привитого сополимера на ее особенности. Структура сопоставлялась с некоторыми механическими показателями продуктов.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие материалы:

- 1) вторичный АЦ, технический, с вязкостным молекулярным весом 70 000;
- 2) ПАН, технический, с вязкостным молекулярным весом 45 000; 3) продукт привитой

сополимеризации, содержащий 20 вес.% несвязанной АЦ, 20 вес.% гомополимерного ПАН (соотношение 1 : 1) и 60 вес.% привитого сополимера (АЦ / ПАН); 4) АЦ / ПАН, выделенный из продукта привитой сополимеризации, с соотношением связанных АЦ : ПАН = 1 : 1.

Из этих продуктов были сформованы следующие серии волокон: волокна из смеси АЦ : ПАН = 1 : 1 (I), то же с добавкой 20% АЦ / ПАН (II) и волокна из продукта привитой сополимеризации (III).

Каждая серия состояла из образцов волокон с вытяжкой от 0 до предельно достижимой.

Способ получения продукта привитой сополимеризации и выделения из него привитого сополимера, а также способ формования волокон описаны ранее [4].

Структуру твердых смесей полимеров исследовали рентгенографическим и электронно-микроскопическим методами. Рентгенографические исследования проводили на установке УРС-70 с использованием излучения, отфильтрованного Си K_{α} -фильтром. Образцы в виде параллельного пучка волокон снимали в камере РКД.

Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе Elmi D-2. Образцы готовили в виде ультратонких срезов волокон на ультрамикротоме УМТ-2.

Разрывные характеристики волокон определяли на динамометре для одиночного волокна F-01C по стандартным методикам [7].

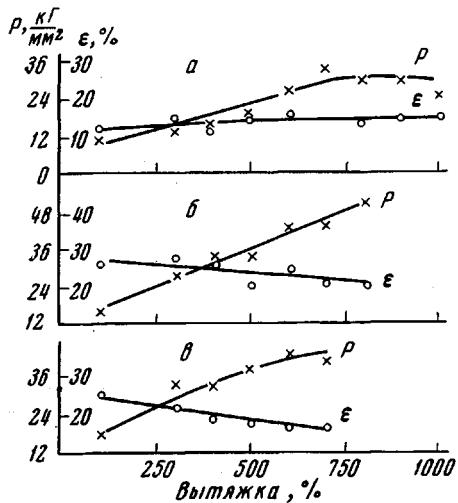


Рис. 1. Зависимость разрывных характеристик от степени вытяжки волокон серий I (a), II (b) и III (c)

Данные физико-механических испытаний. На рис. 1 показана зависимость разрывных характеристик волокон от степени вытяжки. Для волокон серий II и III (рис. 1, б, в), содержащих привитый сополимер, закономерности этих зависимостей сходны между собой. Предельно достижимая степень вытяжки составляет 700—800%; с увеличением степени вытяжки предел прочности при растяжении растет, достигая значений 43—54 кГ/мм²; разрывное удлинение уменьшается от 25 до 20—16%.

Для волокон серии I (рис. 1, а) закономерности несколько иные: максимальная степень вытяжки достигает 1000%, однако при вытяжке около 700% предел прочности перестает возрастать; его максимальное значение составляет всего 34 кГ/мм²; разрывное удлинение, независимо от степени вытяжки, остается на низком уровне, порядка 12—15%. Таким образом, характер зависимости разрывных характеристик от степени вытяжки и абсолютный уровень показателей оказываются зависимыми, в первую очередь, от наличия или отсутствия привитого сополимера.

Данные рентгеноструктурного анализа. Типичные рентгенограммы волокон из смеси АЦ и ПАН как в отсутствие, так и в присутствии привитого сополимера представляют собой как бы наложение двух рентгенограмм с двумя группами рефлексов, вызванными рассеянием на АЦ- и ПАН-компонентах (рис. 2). ПАН-компоненту принадлежат два четких рефлекса с межплоскостными расстояниями $d_4 = 5,2$ и $d_5 = 3,03$ Å. Такой характер рентгенограммы ПАН отражает (по Китайгородскому [8]) аморфное состояние полимера с ярко выраженной пачечной структурой, АЦ-компоненту принадлежат рефлексы 3, 4, 5 с межплоскостными расстояниями $d_1 = 10,6$, $d_2 = 8,5$, $d_3 = 6,7$ Å, характеризующие кристаллическое состояние или аморфное гало в этой же области углов.

В контрольном образце волокна из чистой АЦ, полученного в тех же условиях формования, во всем диапазоне вытяжек АЦ всегда находилась в кристаллическом состоянии.

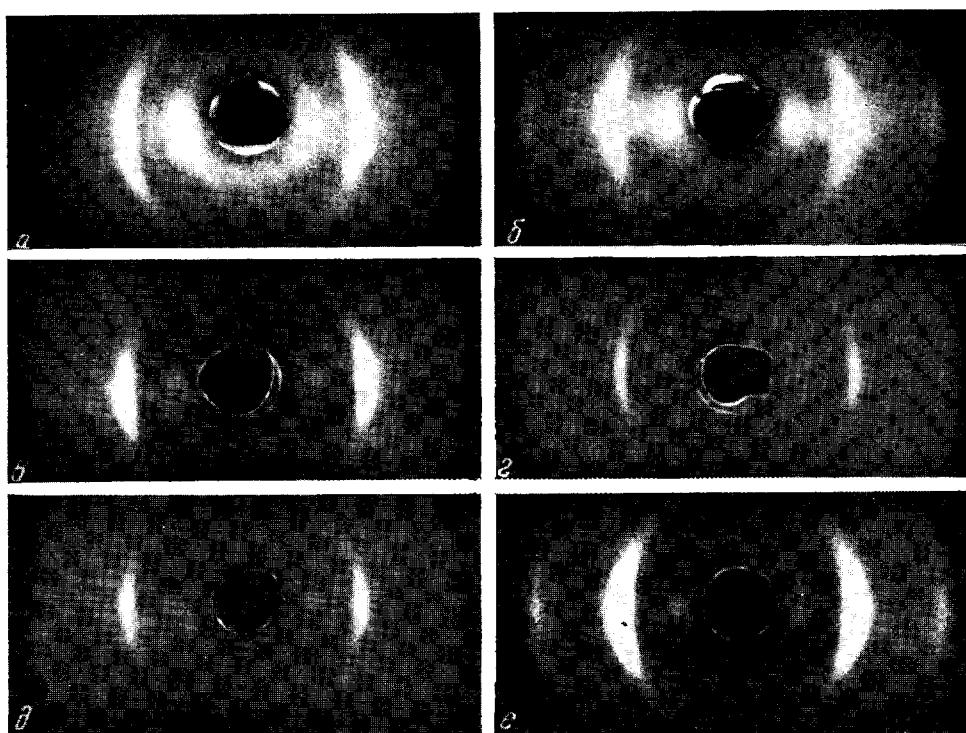


Рис. 2. Рентгенограммы волокон — серий I (*a*—*e*) II (*з*, *д*) и III (*е*) при вытяжках 100 (*a*, *з*, *е*), 700 (*б*, *д*, *е*) и 1000% (*в*)

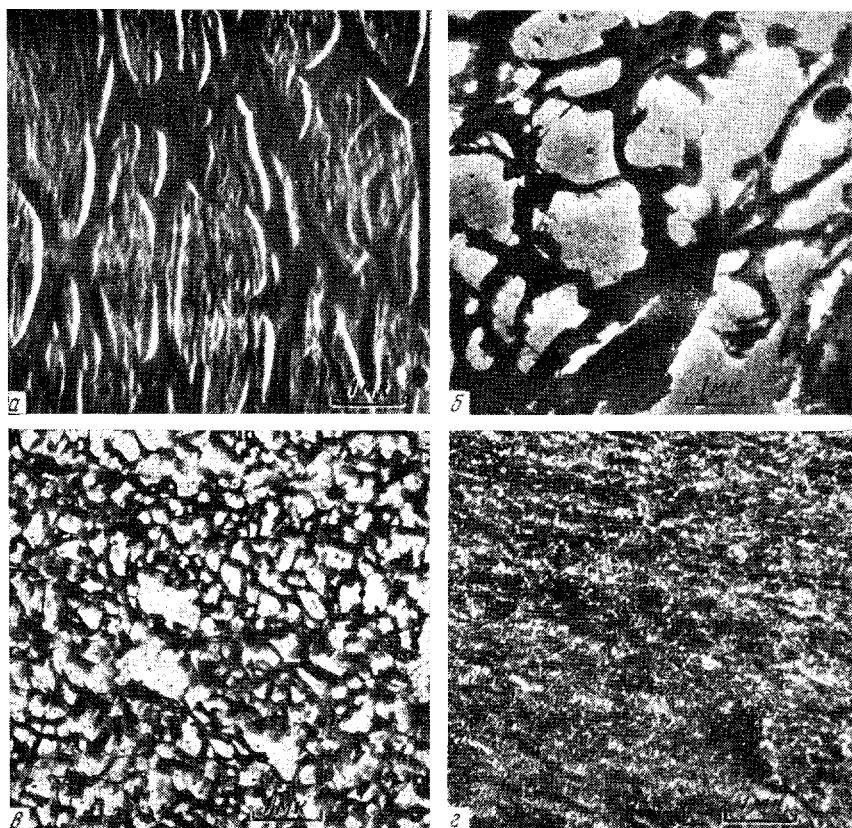


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии нетравленых (*а*) и травленых (*б*—*г*) попеченных срезов волокон (вытяжка 100%) серий I (*а*, *б*), II (*в*) и III (*г*)

В волокнах серии I АЦ находится в кристаллическом состоянии вплоть до вытяжки 800%, причем степень текстурирования остается неизменной, т. е. степень ориентации кристаллитов не возрастает (рис. 2, а, б). Поскольку характерные для АЦ рефлексы на этих рентгенограммах хорошо разрешены, можно утверждать, что поперечный размер кристаллитов АЦ имеет величину не меньше 80—100 Å. Более высокая вытяжка (до 1000%) приводит к аморфизации и дезориентации АЦ-компонента (рис. 2, в). Ориентация ПАН-компонента с увеличением вытяжки монотонно растет.

В волокнах серии II, в отличие от волокон серии I, АЦ аморфна вплоть до вытяжек порядка 400%, и аморфное гало сохраняет неизменную текстуру (рис. 2, г). На этом основании можно утверждать, что в присутствии привитого сополимера АЦ значительно тоньше диспергирована в ПАН. При больших вытяжках степень текстурирования возрастает и наблюдается слабое разрешение линий АЦ на месте аморфного гало (рис. 2, д). Это указывает на начало расслоения АЦ и ПАН. Ориентация ПАН-компонента с ростом вытяжки монотонно растет.

Рентгенографическая картина структуры волокон серии III такая же, как и для серии II (рис. 2, е).

Таким образом, характер наиболее тонкого уровня надмолекулярной организации, фиксируемой посредством рентгеноструктурного анализа, также оказывается существенно зависимым от наличия или отсутствия привитого сополимера. В отсутствие привитого сополимера АЦ образует в смеси с ПАН обособленные, способные к кристаллизации агрегаты, толщиной не менее 80—100 Å. В присутствии привитого сополимера способность АЦ к кристаллизации не реализуется, что, очевидно, является следствием более тонкого взаимного диспергирования АЦ, привитого сополимера и ПАН.

Данные электронной микроскопии. На рис. 3, а представлена электронно-микроскопическая фотография поперечного среза волокна серии I. Структура его слагается из овальных или веретенообразных элементов, различающихся по размерам и разделенных материалом, образующим связную сетку. Четко видна неоднородность этих элементов, т. е. следующий, более тонкий уровень надмолекулярной организации. Срезы волокон серии I были подвергнуты трагелению смесью метиленхлорид — спирт, растворяющей АЦ (рис. 3, б). Видно, что веретенообразные элементы вытравились, в то время как разделяющая их связная сетка сохранилась. Отсюда следует, что на уровне надмолекулярной организации, наблюданной нами, имеет место грубая химическая неоднородность: веретенообразные элементы состоят преимущественно из АЦ, а в сетке преобладает ПАН.

Волокна серии II имеют аналогичную структуру, однако со значительно более мелкими ячейками (рис. 3, в). Волокна серии III имеют еще более мелкую структуру, особенности которой при данной степени увеличения выявить уже трудно.

На основании этих данных можно утверждать, что привитый сополимер оказывает влияние также и на формирование более грубой надмолекулярной структуры. В отсутствие привитого сополимера образуется крупноячеистая структура, сетка и заполнитель которой химически различны. Масштаб этой структуры с введением привитого сополимера значительно уменьшается. Естественно предположить, что характер и уровень неоднородности смеси этих полимеров в конденсированном состоянии тесно связаны с особенностями исходной, использовавшейся для формования волокна жидкой смеси [5, 6]. В применявшимся условиях формования ПАН осаждается первым. Этим, по-видимому, обусловлен тот факт, что именно ПАН образует связную сетку рода структурный каркас, в котором фаза с преимущественным содержанием АЦ является заполнителем.

Выводы

1. Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследована надмолекулярная структура твердых смесей ацетилцеллюлозы (АЦ) и полиакрилонитрила (ПАН), а также смесей АЦ, ПАН и привитого сополимера АЦ/ПАН.

2. Показано, что характер надмолекулярной организации смесей полимеров на обоих исследованных уровнях существенно зависит от присутствия привитого сополимера.

3. Показано, что характер зависимости механических свойств волокон из исследованных смесей от степени вытяжки и их абсолютный уровень также зависят от присутствия привитого сополимера.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
30 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Rosen, Polymer Engng and Sci., 7, 115, 1967.
2. L. Bohn, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 213, 55, 1966.
3. W. Meißner, W. Berger, Faserforsch. und Textiltechn., 16, 400, 1965.
4. Н. Г. Щербакова, Т. А. Стрижакова, В. Е. Ложкин, Г. Н. Кукин, Е. Н. Чернов, Химич. волокна, 1969, № 2, 16.
5. Н. Г. Щербакова, В. А. Ландышева, Н. И. Наймарк, В. Е. Ложкин, Сб. Эфиры целлюлозы, Владимир, 1969.
6. Н. В. Демина, А. В. Моторина, Н. А. Новиков, С. А. Новикова, Э. А. Немченко, М. М. Панфилова, А. А. Роговина, Л. С. Романова, Методы физико-механических испытаний химических волокон, нитей и пленок, изд-во «Легкая индустрия», 1964.
7. А. И. Китайгородский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 370, 1961.

EFFECT OF GRAFT-COPOLYMER ON STRUCTURE AND BEHAVIOR OF SOLID MIXTURES OF ACETYLCELLULOSE WITH POLYACRYLONITRILE

N. I. Naimark, B. V. Vasil'ev, G. S. Zaspinok,
N. G. Shcherbakova, V. A. Landysheva, V. E. Lozhkin

Summary

Structure of acetylcellulose-polyacrylonitrile mixtures and the effects of the graft-copolymer on the structure have been studied. As shown by X-ray analysis and electron microscopy, the character of the molecular organization noticeably depends on presence of the graft-copolymer.