

УДК 541.64:532.77.547.458.82

О ПРОЦЕССЕ РАССЛОЕНИЯ СМЕСЕЙ РАСТВОРОВ  
ВТОРИЧНОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

*Н. Г. Щербакова, В. А. Ландышева, М. И. Ананьина,  
В. Ф. Волков, Е. П. Кузнецова*

Как было показано ранее [1], структура и свойства волокон из смесей вторичного ацетата целлюлозы (ВАЦ) и полиакрилонитрила (ПАН) зависят от присутствия привитого сополимера, полученного на основе этих же двух полимеров. Поскольку структура и свойства волокон во многом определяются структурой и свойствами прядильных растворов, то представляло интерес изучить влияние привитого сополимера на состояние смесей растворов ацетата целлюлозы и ПАН.

Известно [2, 3], что растворы ВАЦ и ПАН в диметилформамиде (ДМФА) не совмещаются друг с другом независимо от присутствия привитого сополимера и со временем расслаиваются на две фазы.

В данной работе был изучен процесс расслоения смесей растворов ВАЦ и ПАН, содержащих и не содержащих привитый сополимер.

Экспериментальная часть

В работе использованы следующие материалы: 1) ВАЦ технический с  $M_v = 100\ 000$  и ацетильным числом 55,5% и деструктированный с  $M_v = 80\ 000, 60\ 000, 40\ 000$ ; 2) ПАН технический с  $M_v = 40\ 000$  и полученный методом радикальной полимеризации с  $M_v = 30\ 000, 20\ 000, 10\ 000$ ; 3) привитый сополимер ВАЦ/ПАН, выделенный из продукта привитой сополимеризации селективным растворением гомополимеров; соотношение связанных компонентов ВАЦ:ПАН = 40:60,  $M_v$  привитых цепей ПАН 180 000.

ДМФА, х.ч., удельного веса  $d = 0,9484$  ( $22^\circ$ ) с коэффициентом преломления  $n = 1,4294$  ( $22^\circ$ ) и температурой кипения  $153^\circ$ .

Смеси полимеров готовили раздельным растворением ВАЦ, ПАН и ВАЦ/ПАН в ДМФА с последующим их смешением.

Соотношение полимерных компонентов в фазах определяли по содержанию азота в осажденном продукте. Состав смесей ВАЦ — ПАН — ВАЦ/ПАН определяли по изменению содержания азота после удаления гомополимерных компонентов селективными растворителями.

Для характеристики степени неоднородности смесей растворов полимеров, кроме визуального наблюдения, использовали теневой метод, оценивающий светорассеяние неоднородных смесей [4]. Был использован фотографический метод регистрации с последующей качественной оценкой степени неоднородности системы.

Результаты и их обсуждение

Изучение системы ВАЦ — ПАН — ДМФА. Типичная картина процесса расслоения смесей 5%-ных растворов технических ВАЦ и ПАН, взятых в соотношении 50:50, зафиксированная теневым методом, представлена на рис. 1. Непосредственно после приготовления смесь уже в значительной степени неоднородна. По всему объему раствора распределены элементы, способные рассеивать свет (рис. 1, a). Со временем степень неод-

нородности системы возрастает (рис. 1, б). Затем отчетливо наблюдается оседание элементов, рассеивающих свет. Освобождение от них верхнего слоя приводит к образованию верхней фазы (рис. 1, в). В результате слияния осевших микрообъемов появляется нижняя фаза. Со временем верхняя и нижняя фазы значительно увеличиваются в объеме за счет мутного неоднородного среднего слоя. Затем наступает равновесие (рис. 1, д. см. вклейку к стр. 1905).

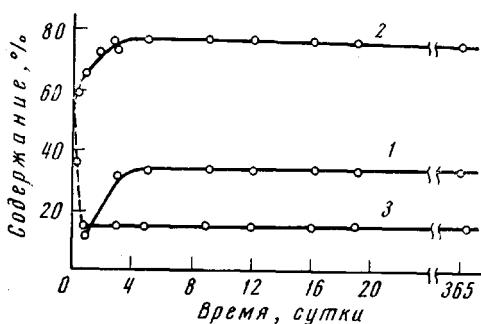


Рис. 2

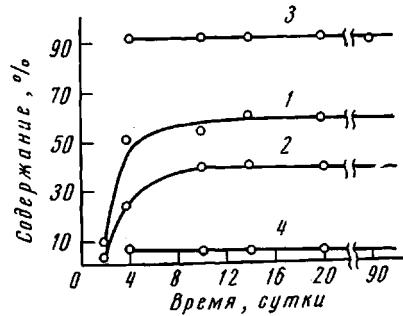


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика расслоения смеси 5%-ных растворов ВАЦ и ПАН, взятых в соотношении 50 : 50:

1 — содержание нижней фазы в общем объеме; 2 — содержание ПАН в верхней; 3 — в нижней фазах

Рис. 3. Кинетика расслоения смеси 11,5%-ных растворов ВАЦ и ПАН, взятых в соотношении 50 : 50:

1 — содержание верхней; 2 — нижней фаз в общем объеме; 3 — содержание ПАН в верхней, 4 — в нижней фазах

Аналогично протекает процесс расслоения 12—18%-ных прядильных растворов. В этих смесях можно наблюдать, как с течением времени по всему объему выделяются мелкие капли, которые постепенно увеличиваются в объеме и оседают на дно, объединяясь в прозрачную нижнюю фазу.

Таким образом, процесс расслоения протекает по следующей схеме: выделение микрообъемов нижней фазы, их укрупнение до макрообъемов, оседание и формирование обеих фаз.

Проводили анализ состава фаз в процессе расслоения смесей с соотношением ВАЦ: ПАН от 20 : 80 до 70 : 30. Эксперимент осуществляли следующим образом. Готовили смесь заданного состава и разливали ее в мерные цилиндры объемом 200 мл. Первые пробы отбирали сверху и снизу раствора еще до появления видимых признаков расслоения. После образования межфазной границы контролировали изменение состава фаз во времени.

На рис. 2 показана зависимость содержания нижней фазы в общем объеме и содержания ПАН в фазах от времени выдерживания смеси 5%-ных растворов ВАЦ и ПАН, взятых в соотношении 50 : 50. Как видно из приведенных данных, еще до появления видимых признаков расслоения смесь уже неоднородна по составу. Через 1 сутки появляется четкая граница раздела фаз, при этом верхняя фаза содержит 71% ПАН, а нижняя — лишь 17% ПАН. В дальнейшем наблюдали перемещение границы в сторону увеличения нижней фазы, однако соотношение полимеров в фазе при этом оставалось постоянным. Верхний же слой в этот период обогащался ПАН. В равновесном состоянии, наступившем через 3—4 суток, верхняя фаза содержала 77—78% ПАН и 22—23% ВАЦ, а нижняя — 84—85% ВАЦ и 15—16% ПАН. Объем нижней фазы составлял 35% от общего. Затем в течение 1 года практически не происходило изменение объема и состава образовавшихся фаз. Аналогичные зависимости были получены при других соотношениях полимеров в смеси.

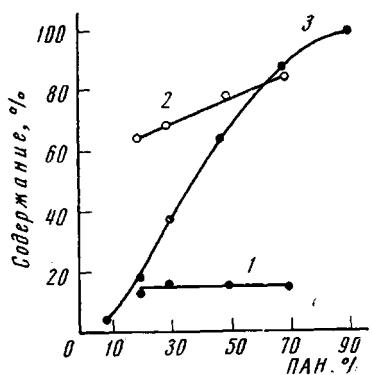


Рис. 4. Зависимость объемов и составов фаз от исходного соотношения полимеров:

1 — содержание ПАН в нижней; 2 — в верхней фазах; 3 — содержание верхней фазы в общем объеме

ся, оставаясь на уровне ВАЦ: ПАН = 85 : 15. Возможно, что это соотношение соответствует пределу совместимости полимеров. Однако смесь 5%-ных растворов технических АЦ и ПАН, взятых в таком же соотношении, расслаивается. Следовательно, для совместимости полимеров в фазах необходимы какие-то дополнительные условия. Возможно, что полимеры в фазах распределяются по молекулярным весам и по химическому составу.

Определение ацетильного числа ВАЦ, выделенного из равновесных фаз, показало, что в обеих фазах оно составляет ~55,5%, т. е. в процессе расслоения не происходит фракционирование ВАЦ по химическому составу.

Молекулярные веса полимеров в равновесных фазах приведены ниже (исходное соотношение ВАЦ : ПАН = 50 : 50).

Фазы	верхняя	нижняя
Соотношение ВАЦ : ПАН	25 : 75	85 : 15
Молекулярный вес ВАЦ	32 000	140 000
То же ПАН	37 000	12 000

Необходимо отметить, что выделение полимеров из фаз представляло большие трудности. При разделении продуктов селективными растворителями выделенные полимеры оказывались загрязненными друг другом, что, вероятно, обусловлено их совместимостью в фазах. Этим можно объяснить некоторое несоответствие молекулярных весов технического ПАН и ПАН, выделенного из фаз. Однако сам факт разделения полимеров по молекулярным весам не подлежит сомнению. Таким образом, можно утверждать, что в процессе расслоения происходит фракционирование полимеров по молекулярному весу.

Кроме того, этот эксперимент показал, что в 5%-ных растворах ДМФА ВАЦ способен совмещаться с ПАН молекулярного веса 10 000, а ПАН — с ВАЦ молекулярного веса 40 000. Для проверки этого вывода изучали влияние молекулярных весов ВАЦ и ПАН на состояние смесей 5%-ных растворов, взятых в соотношении 50 : 50.

Из таблицы следует, что снижение молекулярных весов полимеров повышает их совместимость в фазах, что хорошо согласуется с литературными данными [5, 6]. Кроме того, полученные результаты подтверждают, что ВАЦ совмещается с ПАН молекулярного веса не выше 10 000, а ПАН — с ВАЦ молекулярного веса не выше 40 000.

Повышение концентрации растворов до 11,5% замедляет процесс расслоения их смесей и позволяет количественно зафиксировать возникновение обеих фаз. Как видно из рис. 3, в этом случае происходит увеличение объема не только нижней, но и верхней фазы при постоянном составе.

При изучении зависимости объемов и составов равновесных фаз от соотношения полимеров в исходной смеси 5%-ных растворов ВАЦ и ПАН получены данные, представленные на рис. 4. Из этих результатов следует, что в интервале соотношений от 10 : 90 до 90 : 10 смеси ВАЦ и ПАН расслаиваются на две фазы. При этом с увеличением содержания ПАН-компоненты в исходной смеси от 20 до 70% верхняя фаза значительно увеличивается в объеме, одновременно обогащаясь ПАН. Состав нижней фазы при этом не изменяется: ПАН = 85 : 15. Возможно, что это соотношение соответствует пределу совместимости полимеров. Однако смесь 5%-ных растворов технических АЦ и ПАН, взятых в таком же соотношении, расслаивается. Следовательно, для совместимости полимеров в фазах необходимы какие-то дополнительные условия. Возможно, что полимеры в фазах распределяются по молекулярным весам и по химическому составу.

Определение ацетильного числа ВАЦ, выделенного из равновесных фаз, показало, что в обеих фазах оно составляет ~55,5%, т. е. в процессе расслоения не происходит фракционирование ВАЦ по химическому составу.

Молекулярные веса полимеров в равновесных фазах приведены ниже (исходное соотношение ВАЦ : ПАН = 50 : 50).

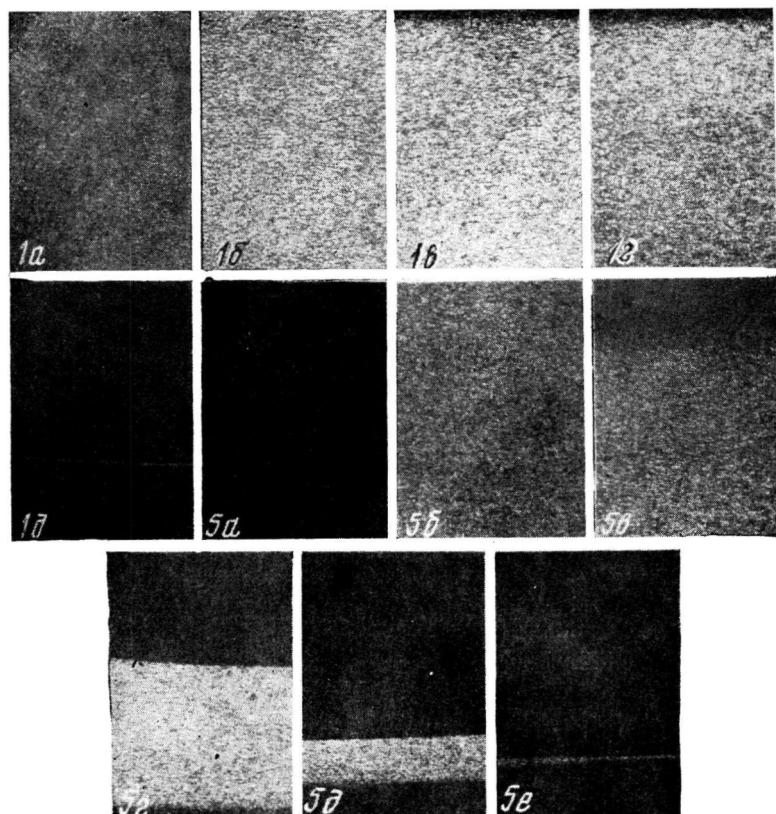


Рис. 1. Картинны светорассеяния смесей 5%-ных растворов ВАЦ и ПАН, взятых в соотношении 50 : 50, на теневой установке:  
а — после приготовления; б—г — через 6, 8, 10 час. соответственно; д — через 1 сутки

Рис. 5. Картинна светорассеяния смесей 5%-ных растворов состава ВАЦ :  
ПАН = 50 : 50 + 10% ВАЦ / ПАН на теневой установке:  
а — после приготовления; б — через 6 час., в—е — через 1—4 суток соответст-  
венно

Многократные наблюдения за процессом расслоения показали, что нижняя фаза всегда более концентрирована и имеет большую плотность, чем верхняя.

Описанную картину процесса расслоения можно объяснить следующим образом. Известно, что в растворах высокомолекулярных веществ возможна ассоциация макромолекул, величина которой определяется взаимодей-

**Зависимость объемов и составов фаз от молекулярных весов полимеров в исходной смеси**

Молекулярный вес	ВАЦ	ПАН	Фазы		
			верхняя		нижняя
			объем фазы, % от общего объема	соотношение ВАЦ : ПАН	объем фазы, % от общего объема
100 000	40 000	70	20 : 80	30	85 : 15
80 000	40 000	64	30 : 70	36	80 : 20
60 000	40 000	64	35 : 65	36	80 : 20
40 000	40 000	Не расслаивается в течение 2 лет			
100 000	40 000	70	20 : 80	30	85 : 15
100 000	30 000	62	25 : 75	38	70 : 30
100 000	20 000	62	30 : 70	38	70 : 30
100 000	10 000	Не расслаивается в течение 2 лет			

ствием молекулярных цепей с молекулами растворителя. Поскольку ДМФА является, по-видимому, лучшим растворителем для ПАН, чем для ВАЦ, то при смешении растворов полимеров благодаря повышенному сродству ДМФА сольватирует ПАН, при этом растворимость ВАЦ ухудшается. Ассоциация макромолекул ВАЦ увеличивается и происходит выделение высокомолекулярной фракции ВАЦ. Так как высокомолекулярный ВАЦ совмещается с низкомолекулярным ПАН, образовавшаяся новая фаза содержит некоторое количество ПАН, соответствующее пределу их совместимости.

На второй стадии процесса в результате броуновского перемещения и столкновения выделившихся микрообъемов происходит их коалесценция и укрупнение. Образовавшиеся капельки новой фазы, обладая повышенной плотностью, под действием седиментационных сил оседают на дно и сливаются в нижней фазе. Очищенный от оседающих капелек верхний слой раствора образует верхнюю фазу. При этом накопление фаз протекает при постоянном их составе. Так постепенно образуются макрофазы с единой поверхностью раздела.

Понижение температуры замедляет процесс расслоения, существенно не изменяя состава фаз. Это можно объяснить повышением вязкости системы, в результате чего тормозится коалесценция и оседание выделившихся капелек новой фазы. Повышение концентрации также приводит к увеличению вязкости системы и замедлению процесса расслоения. Кроме того, уменьшается содержание ПАН в нижней фазе. Это можно объяснить снижением предельного соотношения совместимости ВАЦ и ПАН с увеличением концентрации.

Таким образом, гетерогенная система ВАЦ – ПАН – ДМФА представляет собой эмульсию, где дисперсная фаза содержит преимущественно ВАЦ, а дисперсионная среда – ПАН. Степень дисперсности системы зависит от времени ее существования. Этот вывод хорошо согласуется с данными по структуре и свойствам волокон из смесей ВАЦ и ПАН [1]. Непрерывная фаза в смешанных волокнах содержит преимущественно ПАН, а фаза ВАЦ наполняет структурный каркас, оказывая пластифицирующее действие.

**Изучение системы ВАЦ — ПАН — ВАЦ/ПАН — ДМФА.** Типичная картина процесса расслоения смеси ВАЦ — ПАН — ВАЦ/ПАН — ДМФА показана на рис. 5. В присутствии привитого сополимера процесс развивается по той же схеме: образование микрообъемов нижней фазы, их оседание и формирование равновесных фаз. Но весь процесс расслоения таких смесей протекает значительно медленнее, чем в отсутствие сополимера. Это может быть обусловлено либо повышенной вязкостью системы в присутствии ВАЦ/ПАН, либо его специфическим стабилизирующим действием.

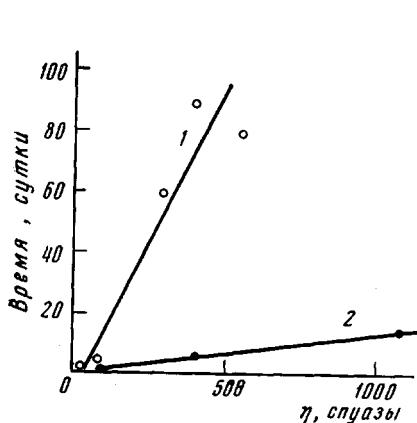


Рис. 6

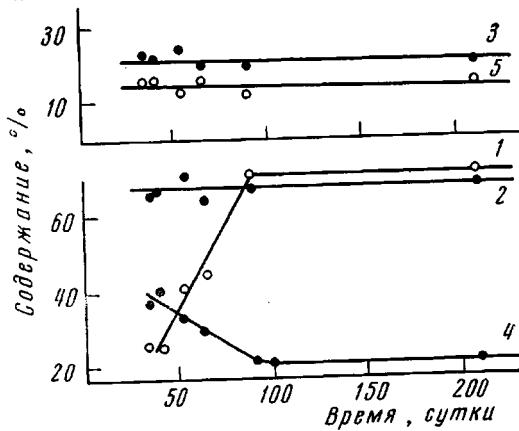


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость стабильности смесей от вязкости в присутствии (1) и отсутствие (2) ВАЦ / ПАН

Рис. 7. Кинетика расслоения смеси 5%-ных растворов ВАЦ : ПАН = 50 : 50, содержащей 17% ВАЦ / ПАН:

1 — содержание верхней фазы в общем объеме; 2 — содержание ПАН в верхней фазе; 3 — содержание ВАЦ / ПАН в верхней; 4 — нижней фазах;

Однако в присутствии сополимера уровень стабильности значительно выше, чем без привитого сополимера (рис. 6). Следовательно, ВАЦ/ПАН стабилизирует смесь не простым повышением вязкости, а модифицирует структуру раствора.

Анализ кинетики процесса расслоения смесей, содержащих ВАЦ/ПАН, показал (рис. 7), что выделяющиеся микрообъемы также имеют постоянный состав. В верхней фазе преобладает ПАН, а количество ВАЦ/ПАН несколько больше исходного. Нижний слой обогащается ВАЦ, количество же привитого сополимера в нем значительно меньше.

Для объяснения повышенного содержания ВАЦ/ПАН в верхней фазе изучали совместимость его с каждым гомополимером в отдельности. При этом оказалось, что смесь 5%-ных растворов ВАЦ/ПАН и технического ВАЦ за несколько суток расслаивается на две фазы. Смесь же растворов ВАЦ/ПАН с ПАН не расслаивается в течение 1,5 лет. По-видимому, ВАЦ/ПАН совмещается с ПАН в 5%-ных растворах ДМФА, чем можно объяснить избыточное содержание ВАЦ/ПАН в верхней фазе ПАН.

Анализ влияния привитого сополимера на объем и состав равновесных фаз (рис. 8) показал, что с увеличением количества ВАЦ/ПАН в верхней фазе возрастает содержание компонента ВАЦ, а в нижней — ПАН. Следовательно, ВАЦ/ПАН повышает предел совместимости ВАЦ и ПАН. Молекулярные веса полимеров в фазах, образовавшихся при расслоении смеси состава ВАЦ : ПАН = 50 : 50 + 17% АЦ/ПАН, приведены ниже.

Фазы	верхняя	нижняя
Молекулярный вес ВАЦ	57 000	100 000
То же ПАН	32 000	15 000

Как видно, в процессе расслоения смесей в присутствии ВАЦ/ПАН также в верхней фазе концентрируется ПАН и низкомолекулярный ВАЦ, а в нижней — ВАЦ и низкомолекулярный ПАН.

Помимо фракционирования ПАН и ВАЦ по молекулярным весам в процессе расслоения происходит фракционирование ВАЦ/ПАН по составу. Состав привитого сополимера в равновесных фазах: ВАЦ : ПАН в исходном сополимере — 30 : 70; ВАЦ : ПАН в сополимере в верхней фазе — 25 : 75; в нижней фазе — 45 : 55. Как видно, в верхней фазе концентрируется сополимер с избыточным содержанием ПАН, а в нижней — с избыточным содержанием ВАЦ.

Сравнение концентрации полимеров в фазах показало, что концентрация нижней фазы всегда выше, чем верхней. При определении плотностей фаз оказалось, что при исходной концентрации растворов 5%, соотношении ВАЦ : ПАН = 50 : 50 и содержании ВАЦ/ПАН в количестве 10% верхняя фаза имеет плотность 0,9548, а нижняя — 0,9605 г/см<sup>3</sup>; при содержании ВАЦ/ПАН в количестве 43% верхняя фаза имеет плотность 0,9575, а нижняя — 0,9641 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, выделяющиеся микрообъемы нижней фазы имеют большую плотность, чем дисперсионная среда.

Анализ экспериментальных данных показал, что хотя привитый сополимер не предотвращает расслоение системы ВАЦ — ПАН — ВАЦ/ПАН — ДМФА, он оказывает существенное влияние как на состав равновесных фаз, так и на весь процесс в целом. В равновесных фазах увеличивается содержание второго полимерного компонента. Очевидно, привитый сополимер повышает предел совместимости ВАЦ и ПАН, в чем проявляется одна из сторон его модифицирующего действия. Другая сторона модифицирующего действия сополимера заключается в том, что в его присутствии микрообъемы не увеличиваются до крупных видимых капель. Вероятно, сополимер является одним из модификаторов, которые, адсорбируясь на поверхности выделяющейся фазы, могут тормозить ее рост [7]. Можно ожидать, что ВАЦ-часть сополимера обращена внутрь микрообъемов, содержащих преимущественно ВАЦ, а ПАН-часть — к дисперсионной среде с преимущественным содержанием ПАН. В пользу такой ориентации свидетельствует разделение сополимера по составу в процессе расслоения. Ориентация адсорбированного сополимера должна вызвать значительное понижение межфазного натяжения и повышение агрегативной устойчивости системы. Действительно, добавление 10% сополимера к смеси практически выравнивает поверхностное натяжение образующихся при расслоении макрофаз: поверхностное натяжение верхней фазы составляет 34,8, а нижней — 34,6 дин/см. Торможение коалесценции и агрегации частиц замедляет скорость седиментационного осаждения.

Следовательно, гетерогенная смесь в присутствии привитого сополимера также представляет собой эмульсию. Модифицирующее действие сополимера проявляется в повышении предела совместимости ВАЦ и ПАН и создании высокой степени дисперсности системы. Этот вывод хорошо согласуется с результатами изучения структуры и свойств волокон, содержащих ВАЦ/ПАН [1], которые показали, что в присутствии привитого сополимера создается высокая степень дисперсности полимеров в волокне, обеспечивающая высокий уровень его прочностных характеристик.

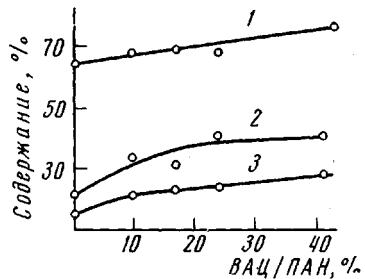


Рис. 8. Зависимость объемов и составов равновесных фаз от количества ВАЦ / ПАН:

1 — содержание верхней фазы в общем объеме; 2 — содержание ВАЦ в верхней; 3 — нижней фазах

## Выводы

1. Показано, что гетерогенная система вторичный ацетат целлюлозы (ВАЦ) — полиакрилонитрил (ПАН) — диметилформамид (ДМФА) представляет собой эмульсию, где дисперсионная среда содержит преимущественно ПАН, а дисперсная фаза — ВАЦ. Процесс расслоения протекает через выделение микрообъемов фазы ВАЦ постоянного состава, их постепенное укрупнение и оседание. В процессе расслоения происходит фракционирование полимеров по молекулярным весам.

2. Показано, что закономерности процесса расслоения системы ВАЦ — ПАН — ВАЦ/ПАН — ДМФА аналогичны смесям без привитого сополимера. Однако в присутствии сополимера замедляется укрупнение микрообъемов и повышается стабильность и степень дисперсности системы.

Научно-исследовательский институт  
синтетических смол  
Охтинский химический комбинат

Поступила в редакцию  
19 X 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Наймарк, Б. В. Васильев, Г. С. Заспинок, Н. Г. Щербакова, В. А. Ландышева, В. Е. Ложкин, Высокомолек. соед., A12, 1641, 1970.
2. D. Seits, G. Weit, J. Polymer Sci., 20, 181, 1956.
3. Н. Г. Щербакова, Т. А. Стрижакова, В. Е. Ложкин, Г. Н. Кукин, Е. Н. Чернов, Химич. волокна, 1969, № 2, 16.
4. В. Ф. Волков, Е. П. Кузнецова, Ю. И. Корнилова, Химия и химич. технологии, Сб. трудов Северо-западного заочного политехнич. ин-та, Ленинград, 1970, № 6, 84.
5. R. Kegn, R. Slocumb, J. Polymer Sci., 15, 183, 1955.
6. R. Paxton, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1499, 1963.
7. А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман, Физическая химия, изд-во «Металлургия», 1968, стр. 309.

---

## ON THE PHASE SEPARATION IN THE MIXTURES OF SECONDARY CELLULOSE ACETATE AND POLYACRYLONITRILE SOLUTIONS

N. G. Shecherbakova, V. A. Landysheva, M. I. Anan'tina,  
V. F. Volkov, E. P. Kuznetsova

### S u m m a r y

A study has been made of the structure and properties of the mixtures of secondary cellulose acetate (SAC) and polyacrylonitrile (PAN) solutions with and without graft copolymer (GC) as well as of the mechanism of their phase separation. Regardless of the presence of GC, the incompatible system SAC-PAN-dimethylformamide represents an emulsion in which the disperse phase contains mostly SAC and the dispersion medium PAN. During phase separation of the system SAC and PAN undergo fractionation according to molecular weight and GC according to composition. GC does not ensure thermodynamic compatibility of the system as a whole, but increases the threshold ratio of compatibility of SAC and PAN in the phases and also produces a high dispersion degree of the system.

---