

УДК 541.64:547.458.82

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИЙ ПРОДУКТОВ
ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВТОРИЧНОЙ
АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

*А. В. Кучменко, Б. П. Морин, И. Ю. Царевская,
З. А. Роговин*

Исследованы некоторые закономерности образования дисперсной фазы при полимеризации акрилонитрила в растворе вторичной ацетилцеллюлозы в ацетоне. Показано, что величина дисперсных частиц, их морфология и способность к агрегированию зависят от соотношения вторичного ацетата целлюлозы и поликарбонита в растворе и от времени полимеризации. Исследованы реологические свойства дисперсных систем различного состава.

Широкие возможности модификации свойств полимерных материалов путем смешения дисперсий полимеров различного химического состава определяют большой интерес исследователей к этому методу [1]. Такой метод структурно-химической модификации может оказаться особенно перспективным при использовании его для получения новых типов волокон путем формования их из дисперсий, образующихся в процессе синтеза привитого сополимера. Низкая вязкость пряжильных растворов, содержащих привитый сополимер в виде дисперсной фазы, выгодно отличает их от растворов привитых сополимеров, имеющих очень высокую вязкость.

В предварительных исследованиях нами была показана принципиальная возможность получения и переработки в волокно пряжильных растворов вторичной ацетилцеллюлозы (ВАЦ), содержащих в виде дисперсной фазы продукты привитой сополимеризации ВАЦ и поликарбонита (ПАН). Растворы ВАЦ, содержащие продукты привитой сополимеризации (ППС) * получали путем проведения привитой сополимеризации акрилонитрила (АН) с ВАЦ в растворе ацетона. Образование дисперсной фазы происходило в результате синтеза нерастворимого в ацетоне привитого сополимера (ВАЦ – ПАН) и одновременного образования гомополимера ПАН.

Полученная дисперсная система оказалась стабильной в течение длительного времени. Необходимо было исследовать влияние условий получения дисперсий на их состав и свойства.

Экспериментальная часть

Использовали ВАЦ (влажность 1,17%, ацетильное число 53,90, свободная кислота 0,0041%) и акрилонитрил (АН), дважды перегнанный с т. кип. 79°. Инициатором служил дважды перекристаллизованный дициклогексилперкарбонат.

Реологические характеристики дисперсий в зависимости от соотношения используемых для проведения привитой сополимеризации компонентов изучали на реовис-

* Продукт привитой сополимеризации представляет собой смесь одновременно образующихся в процессе синтеза привитого сополимера ВАЦ – ПАН и гомополимеров ВАЦ и ПАН.

козиметре типа АКВ-2. Методом градиентных труб определяли плотность пленок и порошков из дисперсий.

Для седиментационного анализа использовали 0,1%-ные дисперсии в ацетоне. Расчет дифференциальных кривых распределения частиц дисперсий по размерам производили аналитическим методом [2]. Образцы для электронно-микроскопических наблюдений готовили испарением ацетона из 0,005%-ных дисперсий, нанесенных на сеточки с формваровой или угольной подложкой без последующего оттенения. Эффективную вязкость измеряли на 22%-ных растворах при 22°.

Результаты и их обсуждение

Дисперсии ППС различного состава получали полимеризацией АН в 5-, 10-, 15- и 20%-ных растворах ВАЦ в ацетоне. Для определения состава дисперсий полученный продукт разделяли избирательно действующими растворителями (52%-ный раствор роданида натрия для ПАН, ацетон — для ВАЦ) на гомополимер ПАН, ВАЦ, не вошедший в реакцию прививки, и привитый сополимер ВАЦ — ПАН.

Полноту разделения контролировали по содержанию азота в ВАЦ и ПАН, выделенных из ППС. Принятая методика фракционирования была проверена на специально приготовленных смесях ВАЦ и ПАН с использованием общего для них растворителя и показала возмож-

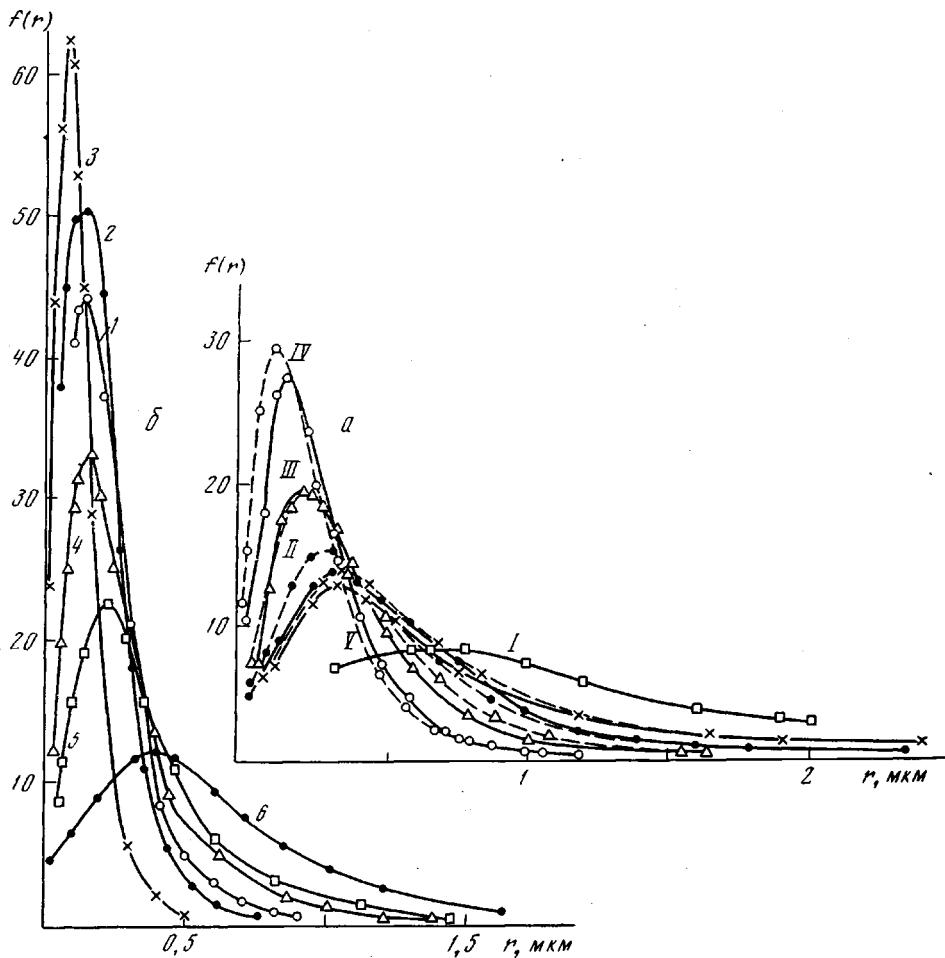
Таблица 1

Влияние концентрации ВАЦ при полимеризации на состав продуктов привитой сополимеризации

Дисперсионная система, №	Количество ВАЦ в растворе, %	Состав продукта привитой сополимеризации, %			Состав привитого сополимера, %		Конверсия ВАЦ, %	Степень полимеризации			Эффективность прививки
		гомо-ВАЦ	гомо-ПАН	привитый сополимер ВАЦ — ПАН	ВАЦ	ПАН		гомо-ВАЦ	гомо-ПАН	привитого ПАН	
I	0	—	100	—	—	—	—	200	—	—	—
II	5	47,4	26,6	26,0	27	73	6,8	280	200	202	42,0
III	10	54,0	17,2	28,8	57	43	16,4	285	250	237	42,0
IV	15	60,9	12,1	27,0	67	33	18,2	285	270	273	42,0
V	20	65,9	9,2	24,9	74	26	18,4	290	314	314	41,9

ность достаточно полного разделения компонентов смеси. Содержание азота в гомополимере ПАН, выделенном из ППС экстракцией 52%-ным раствором роданида натрия при 40° в течение 48 час., составляло 24,8%. Содержание азота в продукте, выделенном из ППС экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета, составляло 0,56%. Из табл. 1 видно, что для всех вариантов получения дисперсий ППС соотношение гомо- и привитого ПАН остается постоянным и эффективность прививки составляет ~40%. Увеличение концентрации ВАЦ в растворе от 5 до 20% повышает молекулярный вес привитого и гомополимера ПАН примерно в 1,6 раза, что можно объяснить затруднением обрыва цепи с увеличением вязкости среды. Таким образом, анализ химического состава полученных дисперсий ППС показал, что количество ВАЦ, химически связанной с ПАН, увеличивается от 6,8 до 18,4% с возрастанием концентрации ВАЦ в растворе при полимеризации от 5 до 20%. Количество гомо-ПАН и привитого сополимера в ППС соответственно уменьшается при повышении концентрации ВАЦ в растворе. Молекулярные веса привитого и гомополимера ПАН одинаковы и возрастают с повышением концентрации ВАЦ в растворе с 10 700 (для 5% ВАЦ) до 16 600 (для 20% ВАЦ).

Полученные дисперсии исследовали по размерам и форме частиц методом седиментационного анализа в центробежном поле [3] и электронной микроскопии с использованием микроскопа JEM-7A.



Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для систем:
 a — I—V и b — V в зависимости от времени полимеризации: 1 — 1; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 80;
5 — 280 мин.; 6 — дисперсия через 7 месяцев

Как видно из рисунка a , характер распределения зависит от условий получения дисперсии. Наиболее размытый максимум, сдвинутый в сторону радиусов частиц, превышающих $1,0 \text{ мкм}$, имеет дисперсная система, состоящая из механической смеси гомополимеров ВАЦ и ПАН *. Прививка в 5% -ном растворе ВАЦ приводит к уменьшению примерно вдвое (табл. 2) величины наиболее вероятного радиуса частиц r_0 .

Самые небольшие значения r_0 и наиболее узкое распределение имеют дисперсные системы, полученные полимеризацией в 15% -ном растворе ВАЦ с тем же количеством АН. Увеличение содержания ВАЦ в полимеризационной смеси до 20% приводит к получению более грубых дисперсий с широким распределением по величине частиц. Повторный седиментационный анализ дисперсий через 7 месяцев после их получения показал (рисунок), что наиболее вероятный радиус частиц и их распределение практически не меняется. Это позволяет сделать вывод о высокой устойчивости дисперсий. При сравнении дифференциальных кривых распределения можно заметить постепенное уменьшение r_0 и степени неоднородности $\sigma = r_{\max}/r_{\min}$ системы с увеличением количества ВАЦ, вводимого в реакцию полимеризации.

* Механическая смесь ПАН с растворенной в ацетоне получена путем полимеризации АН в ацетоне и последующим добавлением ВАЦ.

Только для системы V эти показатели оказались значительно выше ожидаемых. Для пяти дисперсий зависимость r_0 от процентного содержания ВАЦ в растворе имеет пологий минимум. Для выяснения причин, определяющих такую зависимость, были исследованы различные стадии образования дисперской фазы. С этой целью были взяты пробы из полимеризационной смеси, используемой в процессе полимеризации, через 1, 10, 30,

Таблица 2

Влияние концентрации ВАЦ при полимеризации на величину частиц и свойства дисперсий

Дисперсная система, №	ВАЦ, участвующий в процессе полимеризации, %	$r_0, \text{мкм}$	Эффективная вязкость, $\eta_{\text{вз}}$	Плотность пленок, $\text{г}/\text{см}^3$
I	0	1,470	249,41	—
II	5	0,784	1,13	1,2039
III	10	0,524	2,11	1,2350
IV	15	0,396	6,50	1,2350
V	20	0,795	9,51	1,2370

80, 130 и 180 мин. и через 7 месяцев от момента появления мути в растворе, которые анализировали седиментационным методом и изучали под электронным микроскопом. На рисунке, б приведены соответствующие дифференциальные кривые распределения дисперской системы V. Смещение максимумов кривых в сторону меньших радиусов для проб со временем полимеризации 1, 10 и 30 мин. свидетельствует об уменьшении размера частиц на первых стадиях образования новой фазы. Затем начинается обратный процесс, в результате которого возникают более крупные частицы с характерным для каждой дисперской системы r_0 и определенным распределением частиц по величине. Аналогичный характер изменения дифференциальных кривых распределения от времени полимеризации наблюдался нами для всех исследованных дисперсных систем. Сопоставление полученных данных с результатами анализа химического состава дисперской фазы на разных стадиях ее формирования дает возможность сделать вывод о том, что крупные частицы, из которых состоит дисперсия в момент появления мути в реакционной среде, образуются в основном молекулами ВАЦ, так как содержание ПАН в дисперской фазе в это время составляет всего лишь несколько процентов.

ПАН в дисперсии, %	10	13,5	22	47,2	48
Время от начала полимеризации, мин.	1	10	30	80	280

Содержание ПАН определяли в пробах дисперской фазы, выделенной центрифугированием в течение 1 часа из 1,06 %-ных дисперсий. Возрастание количества ПАН в системе при дальнейшем увеличении времени полимеризации сопровождается уменьшением размера частиц до определенного радиуса, и затем содержание ПАН в системе остается практически постоянным, а величина частиц постепенно возрастает с образованием частиц с радиусом r_0 , характерным для каждой дисперской системы. Объяснение этому факту можно найти, исходя из предположения, что образование дисперской фазы связано с двумя процессами — сополимеризацией и структурообразованием.

Если учесть, что в растворах полимеров существуют группы ассоциированных молекул, аналогичные флуктуационным роям в низкомолекулярных жидкостях [3], но с более высокой степенью агрегации и временем жизни, то можно сделать вывод, что крупная частица в начале полимеризации представляет собой группу ассоциированных молекул ацетата целлюлозы, блокированную молекулами ПАН, которые привились к находя-

щимся на поверхности ассоциатов молекулам ВАЦ. По мере увеличения количества прореагировавшего АН эти ассоциаты ВАЦ распадаются и возникают новые, состоящие уже в основном из молекул привитого сополимера.

Из электронно-микроскопических наблюдений следует, что в начале полимеризации на чистом ВАЦ (характерная лентообразная структура) возникают каплевидные образования, из которых затем формируются шаровидные частицы. К моменту, когда в системе имеются только такие частицы, можно считать, что все молекулы ВАЦ так или иначе связаны с ПАН. Далее происходит некоторое увеличение размера частиц, по-видимому, в результате увеличения молекулярного веса привитого ПАН, и агрегация их ассоциатов. На последних стадиях полимеризации можно наблюдать наряду с агрегатами шаровидные частицы и плоскости. Эти два типа структур присутствуют во всех исследованных дисперсных системах. Интересно отметить, что свободного ВАЦ в дисперсиях при электронно-микроскопических исследованиях не наблюдается. Весь ВАЦ оказывается связанным с ПАН химическими связями или силами межмолекулярного взаимодействия, в результате чего ВАЦ выделяется из раствора в виде частиц твердой фазы, равномерно распределенной в ацетоне. При сравнении электронно-микроскопических снимков обнаружено, что в зависимости от соотношения ВАЦ и ПАН в полимеризационной смеси, полученные дисперсные системы отличаются величиной шаровидных частиц, морфологией и степенью агрегации частиц. Самые крупные частицы ($\sim 0,3 \text{ мкм}$ в диаметре) имеет дисперсная система II (5% ВАЦ). Дисперсия состоит из неассоциированных шаровидных частиц и агрегатов из двух — четырех частиц. Система V (20% ВАЦ) содержит частицы $0,17\text{--}0,2 \text{ мкм}$ в диаметре, образующие крупные агрегаты из 10 и более таких частиц.

Результаты электроно- и рентгенографического исследований дисперсий указывают на упорядоченное расположение молекул ПАН в дисперсных частицах. Об упорядочении молекул дисперсной фазы свидетельствует также ламеллярное строение шаровидных частиц. Очевидно, что величину и морфологию частиц обуславливает количество прививаемого ПАН. Характерное для полимеров с длинноцепными боковыми группами стремление к упорядочению в расположении боковых цепей [4] приводит в нашем случае, по-видимому, также к возникновению упорядоченности молекул ПАН. Появление упорядоченных структур возможно в результате взаимодействия между боковыми цепями и подвижности участков молекулы сополимера. В образовании структур могут участвовать привитые цепи одной или нескольких соседних молекул, а также гомополимер. Таким образом, шаровидные частицы являются сложными упорядоченными образованиями. Связь между элементарными частицами может осуществляться проходными молекулами или межмолекулярным взаимодействием, возникающим вследствие стремления системы уменьшить свободную поверхностную энергию.

Структурные особенности дисперсий отражаются на величине эффективной вязкости дисперсных систем и плотности полученных из них пленок. Так, например, пленки, полученные из дисперсии II (5% ВАЦ), имели меньшую плотность (1,2039), чем пленки, полученные из дисперсий III—V (1,2350—1,2375).

Эффективная вязкость дисперсных систем, полученных в результате полимеризации АН в 5-, 10-, 15- и 20%-ных ВАЦ при напряжении сдвига 19950 дин/см², составляла 1,13; 2,11; 6,50 и 9,51 нуаз соответственно. Возрастание эффективной вязкости с увеличением количества ВАЦ в дисперсной фазе объясняется, по-видимому, усилием взаимодействия между дисперсными частицами вследствие увеличения количества свободных участков макромолекул ВАЦ, что вызывает структурирование в дисперсной системе. Интересно отметить, что дисперсная система, представляющая собой механическую смесь ВАЦ и ПАН, полученную путем полиме-

ризации АН в ацетоне с последующим добавлением ВАЦ до общей концентрации 22%, имеет эффективную вязкость, измеренную в тех же условиях, равную 249 *пуаз*. Вязкость этой системы примерно в два раза превосходит вязкость 22%-ного раствора чистого ВАЦ в ацетоне (114,1 *пуаз*). Таким образом, наблюдаемое значительное понижение вязкости происходит только в случае выделения ВАЦ в дисперсную фазу в результате привитой сополимеризации между ВАЦ и ПАН.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
7 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, В. Н. Смирнова, Химич. волокна, 1970, № 4, 3.
2. Н. Н. Цюрупа, Практикум по коллоидной химии, «Высшая школа», 1963.
3. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 630, 1964.
4. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. А. Шевелев, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A13, 2332, 1971.