

УДК 541.64:532.135:547.458.8

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СОПОЛИМЕРА ПАН В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ

© 2023 г. М. И. Виноградов^а, И. С. Макаров^{а,*}, Л. К. Голова^а,
Г. Н. Бондаренко^а, В. Г. Куличихин^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: makarov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 22.03.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Получены 18%-ные смесевые растворы целлюлозы и тройного сополимера ПАН, содержащего метилакрилатный и метилсульфонатный сомономер, в N-метилморфолин-N-оксиде во всем диапазоне составов. Все полученные системы на основе целлюлозы и ПАН двухфазны, причем морфологические особенности эмульсий изменяются в зависимости от фазового состава и интенсивности деформационного воздействия от высокодисперсной изотропной до фибриллярной. При высоких напряжениях сдвига, реализуемых при получении растворов в экструдере, все эмульсии характеризуются однотипной микрогетерогенной морфологией, которая при деформировании трансформируется в фибриллярную. ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что в процессе получения между функциональными группами макромолекул сокомпонентов протекают специфические взаимодействия, приводящие к формированию ассоциатов ПАН/целлюлоза, претерпевающих гидрофобное отталкивание по границам раздела. Именно этот процесс инициирует фибриллизацию фазы целлюлозного раствора в присутствии раствора ПАН при деформировании. Характер реологического поведения смесевых растворов во всем интервале концентраций в непрерывном и динамическом режимах при температурах 110–130°C является прямым следствием фазового состава и морфологических превращений, протекающих в процессе деформирования. Выбраны составы эмульсий, характеризующиеся вязкоупругими свойствами, позволяющими успешно формовать композитные волокна.

DOI: 10.31857/S2308112023700499, EDN: MJWOLK

ВВЕДЕНИЕ

Идея совмещения в одном волокне шерстеподобного ПАН и хлопкоподобной целлюлозы появилась достаточно давно, однако различные варианты создания сополимеров по разным причинам не получили должного развития [1]. Приготовление совместных растворов целлюлозы и ПАН было апробировано через вариант смешения ПАН и ацетата целлюлозы с последующим омылением последнего [2], однако и данный подход не увенчался успехом.

Тем не менее, эти попытки демонстрируют большой интерес к таким композициям с точки зрения как многофункциональных текстильных материалов, так и прекурсоров углеродных волокон. Возможность их получения через расплавы полностью исключена из-за того, что температура плавления целлюлозы значительно выше температуры химической деструкции. Получение

композитных волокон через совместные растворы также сопряжено с определенными сложностями поиска, общего для обоих полимеров растворителя. Наиболее активно ПАН взаимодействует с полярными апротонными растворителями – ДМСО, ДМФА, ДМАА и другими [3], этиленкарбонатом, неорганическими растворителями: азотной кислотой, концентрированными водными растворами хлористого цинка, роданистого натрия и т.д. [4]. В работах [5, 6] было показано, что в качестве прямого растворителя и ПАН, и целлюлозы могут быть использованы ионные жидкости. Однако общая концентрация полимеров в смесевых растворах, из которых далее формовали волокна, не превышала 12%, поэтому данный подход не вышел за рамки лабораторных работ.

Еще более серьезные трудности существуют при растворении целлюлозы, в которой существует стабилизирующая кристаллическую структуру прочная сетка внутри- и межмолекулярных водо-

родных связей, для разрушения которой и перевода макромолекул с тремя гидроксильными группами в целлюбозном фрагменте в раствор необходимы растворители с высокой донорной активностью. Другими словами, для преодоления высокой энергии кристаллической решетки целлюлозы I, фиксируемой одной межмолекулярной и двумя внутримолекулярными водородными связями ($\text{HO}(6)-\text{HO}(3')$ и $\text{O}(5)-\text{HO}(3')$, $\text{HO}(2')-\text{HO}(6)$), необходимо реализовать ситуацию, в которой энергия взаимодействия растворителя с функциональными группами элементарного звена целлюлозных макромолекул будет преобладать над энергией взаимодействия макромолекул между собой. Такой способностью обладает N-метилморфолин-N-оксид (ММО), наиболее эффективный растворитель целлюлозы, позволяющий получать растворы с концентрацией до 30% [7, 8].

Проведенными ранее исследованиями было показано, что ММО является также термодинамически хорошим растворителем и для ПАН [9, 10], что дает возможность получать высококонцентрированные растворы целлюлозы, ПАН и их смесей. Ввиду того, что ММО обладает повышенной растворяющей способностью по отношению к сополимерам акрилонитрила, содержащим карбоксильные группы, в предыдущих работах был использован тройной сополимер ПАН-АК следующего состава: 97% акрилонитрила, 2% метилакрилата, 1% акриловой кислоты. Все смеси растворы целлюлозы и ПАН-АК являются эмульсиями, т.е. двухфазны. Морфология и реологические свойства смесевых растворов зависят от фазового состава смесевых растворов и условий деформирования. Так, для эмульсий, содержащих до 5% ПАН-АК, типична стабильная высокодисперсная изотропная морфология, в то время как в эмульсиях с дисперсионной средой раствора ПАН-АК капли раствора целлюлозы чрезвычайно лабильны, и при сдвиге в них формируются ярко выраженные фибриллярные образования [9, 10]. Наиболее спорная ситуация реализуется в области высоких содержаний фаз либо целлюлозного, либо растворов ПАН-АК, которые были отнесены к неформуемым [10] из-за существенно различающихся реологических свойств внешней и внутренней фаз.

В этой связи представляет интерес более детально рассмотреть влияние природы сополимеров ПАН, предыстории получения смесевых растворов с целлюлозой в ММО и реологии эквиконцентрированных растворов на морфологические особенности и свойства образующихся эмульсий. В плане варьирования природы сополимера ПАН удачным выбором может быть тройной сополимер, в котором кроме стандартных сомономеров акрилонитрила и метилакрилата, присутствуют реакционноспособные ионные метилсульфонат-

ные группы (ПАН-МС), способные образовывать высокоэнергетические связи с функциональными группами растворителя [11]. В силу особенностей химического строения ПАН-МС вязкость эквиконцентрированных растворов этого сополимера при близких молекулярных массах на два порядка ниже вязкости растворов ПАН-АК и на порядок ниже вязкости растворов целлюлозы. Сильное взаимодействие ионных сульфонатных групп сополимера ПАН-МС с электронодонорной группой N–O молекул ММО приводит к сложным морфологическим превращениям системы в ходе растворения. Так, на начальной стадии формируется градиентная по концентрации структура полимерного раствора типа “капля в капле” [11].

При повышении температуры происходит полная гомогенизация раствора внутри капель, которые со временем начинают коалесцировать вплоть до формирования относительно гомогенной системы. Для достижения полной однородности необходимо так же, как и в случае растворов ПАН-АК, интенсивное механическое воздействие, например, в результате течения формирующегося раствора через узкие каналы капиллярного вискозиметра, что позволило получить сверхконцентрированные гомогенные растворы, содержащие до 50% ПАН-МС [11].

С целью расширения представлений о возможности получения композиционных прекурсоров на основе целлюлозы и сополимеров ПАН-МС с метилсульфонатными группами в ММО и их свойствах в настоящей работе проведен комплекс исследований способов получения смесевых растворов, обеспечивающих равномерное распределение полимерных сокомпонентов, изучение их структурно-морфологических особенностей и реологии во всем диапазоне составов, а также свойств полученных из них композитных волокон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения 18%-ных растворов на основе ПАН и целлюлозы в ММО использовали порошковую целлюлозу (Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат, Россия) (степень полимеризации 600, содержание влаги ~8%, массовое содержание в сухом остатке α -целлюлозы ~92%) и тройной сополимер ПАН-МС, следующего состава: 93.9% акрилонитрила, 5.8% метилакрилата, 0.3% метилового эфира сульфоновой кислоты ($M_w = 85$ кг/моль) со средним размером частиц 50 мкм (“Good Fellow”, Великобритания). В качестве растворителя ПАН использовали ММО с $T_{пл} = 120^\circ\text{C}$ (содержание воды ~10%), производства компании “Demochem” (Китай). Для ингибирования процессов термоокислительной де-

струкции целлюлозы в систему вводили 0.5% пропилгаллата (“Sigma-Aldrich”, США).

Перед получением прядильных растворов порошки полимеров и растворителя подвергали твердофазной активации согласно методике, описанной в работах [7, 12, 13]. Растворы ПАН, целлюлозы и их смесей в ММО получали на двухшнековом лабораторном смесителе “НААКЕ Minilab II” (Германия) при температуре 120°C и скорости вращения конических шнеков 100 об/мин.

Реологическое поведение смесевых растворов исследовали на ротационных реометрах “НААКЕ MARS 60” (“Thermo Fisher Scientific”, Германия) и “Physica MCR 301” (“Anton Paar”, Австрия). В качестве рабочих узлов использовали пары конус–плоскость диаметром 20 мм и углом между образующей конуса и плоскостью 1 градус в условиях непрерывного деформирования при постоянном напряжении сдвига τ и цилиндр–цилиндр с диаметром цилиндра 9.995 мм и зазором между цилиндром и чашей 0.4205 мм. Для исключения контактов образца с окружающей средой в зазоре узел заливали силиконовым маслом ПМС-100 (Общество с ограниченной ответственностью “Силан”, Россия). Испытания проводили в диапазонах температур 110–130°C, скоростей сдвига 10^{-3} – 10^3 с $^{-1}$ и частот 10^{-1} – 10^2 Гц.

Морфологию растворов изучали с помощью метода поляризационной микроскопии (микроскопы “Boetius”, “VEB Kombinat Nadema”, Германия и “Микромед MC-2-ZOOM Digital”, Россия). Морфологию поверхности и поперечных сколов высушенных целлюлозных пленок исследовали методом низковольтной растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе “FEI Scios” (США) при ускоряющем напряжении менее 1 кВ в режиме вторичных электронов.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре “IFS-66 v/s Bruker” (скан. 50, разрешение 2 см $^{-1}$, диапазон 4000–600 см $^{-1}$) в режиме НПВО (ATR) на приставке с кристаллом Ge. Спектры обрабатывали с помощью программного пакета OPUS-7.

Формование целлюлозных и композиционных прекурсоров проводили на капиллярном реометре с диаметром капилляра 0.5 мм и длиной 5 мм, оснащенном системой приемки волокна, Rheoscore 1000 (“CEAST”, Италия). Процесс проводили сухо-мокрым методом в водную осадительную ванну.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали оптические исследования, полученные смесевые растворы во всем диапазоне составов являются эмульсиями. Термодинамическая несовместимость полимеров играет определяющую роль и в несовместимости их растворов,

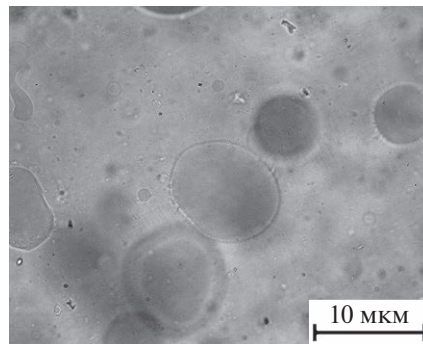


Рис. 1. Микрофотография эмульсии в ММО состава 90% раствор целлюлозы–10% раствор ПАН-МС.

причем в одном растворителе. Кроме того, большая разница в вязкости растворов приводит к появлению многообразных морфологических эффектов. В качестве примера на рис. 1 показана эмульсия состава 90% раствора целлюлозы–10% раствора ПАН-МС, полученная на предметном столике поляризационного микроскопа, т.е. в отсутствие сдвигового деформирования, в которой капли дисперсной фазы раствора ПАН-МС имеют практически сферическую форму.

Для достижения равномерного распределения частиц дисперсной фазы и соответственно преодоления влияния существенной разницы в вязкости и упругости фаз эмульсии и межфазного натяжения необходимо приложение больших механических напряжений, что достигается использованием для растворения лабораторного двухшнекового экструдера. За один проход при 120°C были получены 18%-ные гомогенные эмульсии растворов целлюлозы и тройного сополимера ПАН-МС в ММО почти во всем диапазоне составов. Морфология всех полученных эмульсий практически однотипна и имеет микрогетерогенную текстуру вне зависимости от фазового состава (рис. 2).

Так как эти эмульсии планируется использовать как прядильные растворы, важно проследить, насколько степень дисперсности стабильна в процессе переработки при повышенных температурах. Как оказалось, при термообработке эмульсий их морфология изменяется, причем в разной степени в зависимости от фазового состава. Так, при термостатировании эмульсии состава 90% раствора целлюлозы–10% раствора ПАН-МС на предметном столике микроскопа при 130°C в отсутствие сдвига в течение 30 мин ее морфология сохраняется (рис. 3а), что обусловлено, вероятно, высокой вязкостью и структурированностью целлюлозной дисперсионной среды. При термостатировании эмульсий с преобладанием более лабильной дисперсионной среды (системы состава 10% раствора целлюлозы–90% раствора

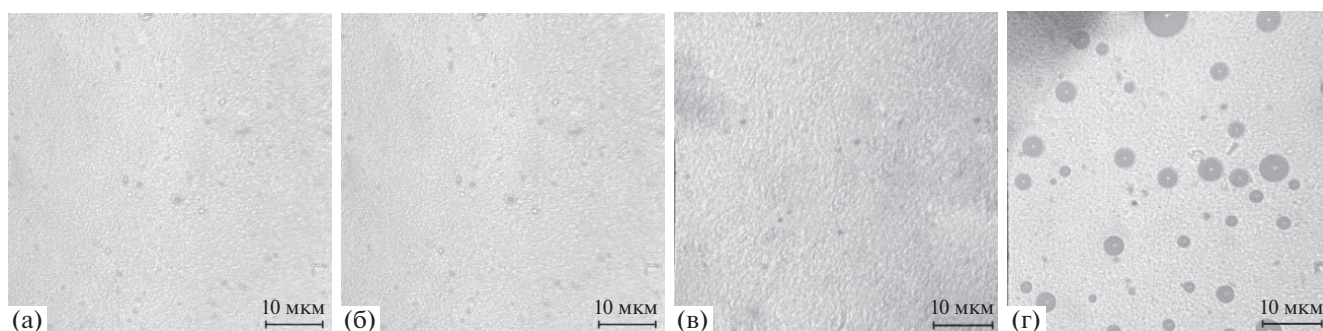


Рис. 2. Микрофотографии эмульсий растворов целлюлоза-ПАН в ММО состава 90 : 10 (а), 80 : 20 (б), 20 : 80 (в) и 10 : 90 мас. % (г).

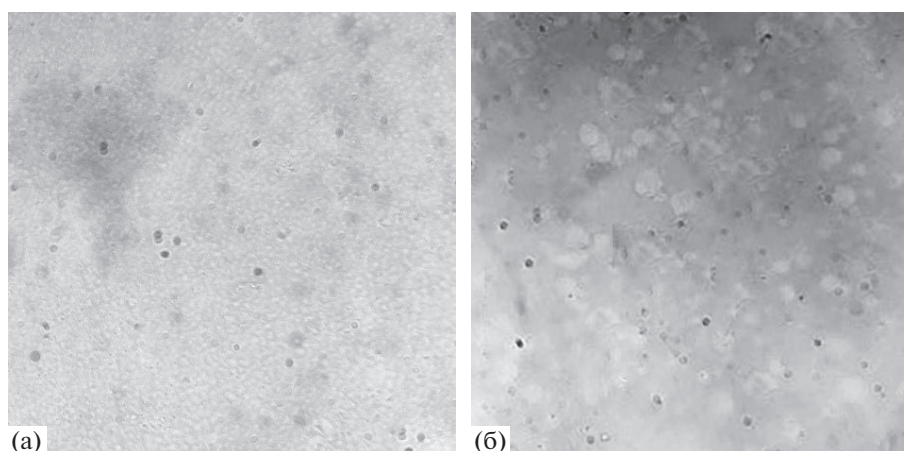


Рис. 3. Микрофотография эмульсий растворов целлюлозы и ПАН в ММО состава 90 : 10 (а) и 10 : 90 (б) после термостатирования при 130°C в течение 30 мин.

ПАН-МС) происходит коалесценция капель раствора целлюлозы с сохранением ими сферической формы (рис. 3б).

Кроме стабильности, важным аспектом данной проблемы является эволюция морфологии эмульсионных композиций при различной доле дисперсной фазы раствора ПАН-МС в условиях интенсивного сдвига. Морфология эмульсий разного состава после течения через капилляр вискозиметра показана на рис. 4. Как видно на микрофотографии (рис. 4а), в эмульсии с 30% фазы раствора ПАН-МС формируются фибриллы с диаметром не более 1 мкм. Возникает вопрос, какой фазе они принадлежат: целлюлозной или ПАН? Экструдаты раствора целлюлозы с концентрацией до 25% в ММО оптически изотропны. Можно было бы ожидать, что в эмульсиях данного состава именно капли дисперсной фазы раствора ПАН формируют фибриллы, тем более что увеличение содержания низковязкой фазы раствора сополимера ПАН-МС в экструдруемой системе до 50% приводит к еще более регулярным фибриллярным образованиям (рис. 4б).

Однако гипотезу о природе фибрилл как деформированных каплях раствора ПАН опровергает СЭМ-микрофотография пленки, полученной из эмульсии, содержащей 10% раствора ПАН (рис. 5).

На микрофотографии смесового образца видно присутствие сфер и/или их отпечатков размером от 0.2 до 1 мкм. Логично предположить, что сферические образования принадлежат изначально каплям дисперсной фазы раствора ПАН-МС, которые не претерпели никакого изменения формы при деформировании тонкого слоя эмульсии и в таком виде оказались в пленке.

Эти результаты заставляют обратиться к анализу поведения целлюлозной фазы в смесевых растворах и волокнах и обсудить еще раз известную проблему целлюлозных волокон Лиоцелл [14], а, именно, образование и отщепление фибрилл с поверхности волокна. В таком волокне в отличие от традиционных вискозных волокон вследствие высокой ориентации аморфных областей, имеющих по некоторым данным [15] элементы мезофазной структуры, наблюдается по-

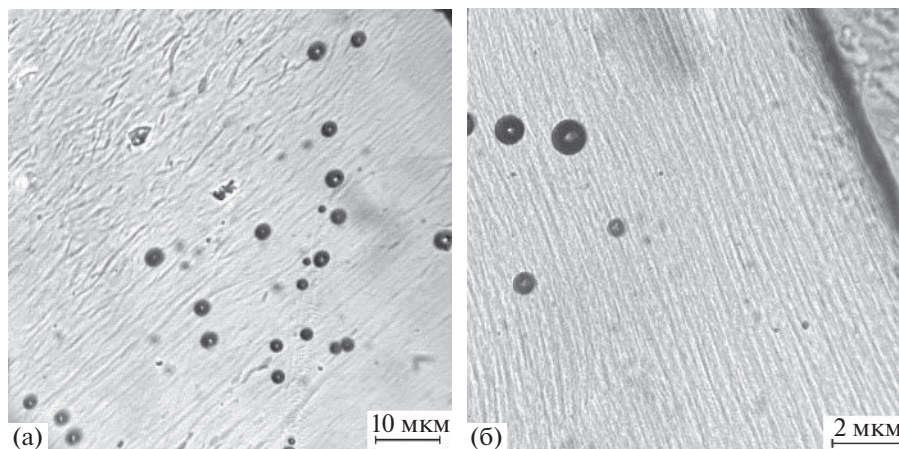


Рис. 4. Оптические микрофотографии эмульсий состава 70% раствора целлюлозы—30% раствора ПАН после течения через капилляр вискозиметра диаметром 0.5 мм (а) и 50% раствора целлюлозы—50% раствора ПАН-МС (б). Темные точки — пузырьки воздуха.

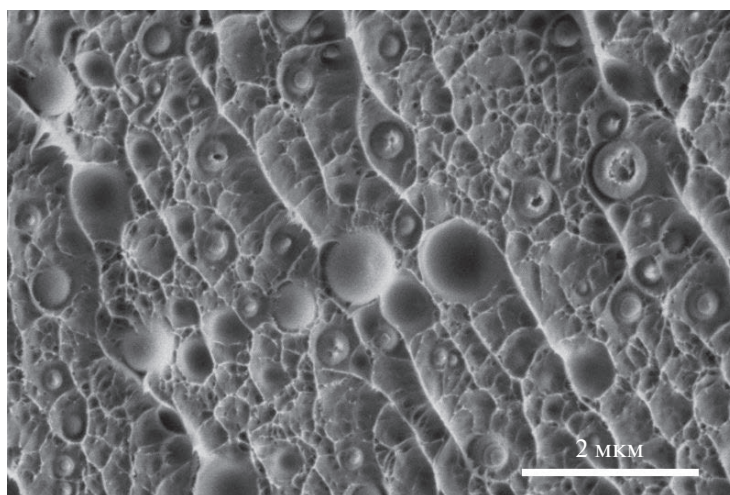


Рис. 5. Морфология внутренней части пленки, сформованной из эмульсии, содержащей 18% полимеров, с соотношением 90% раствора целлюлозы—10% раствора ПАН после надреза и последующего разрыва образца.

вышение кажущейся кристалличности в продольном направлении. Это приводит, с одной стороны, к лучшей упорядоченности, но, с другой стороны, уменьшает вероятность образования поперечных связей с соседними аморфными областями и соответственно увеличивает склонность системы к фибрилляции.

Для сопоставления эффектов фибрилляции в целлюлозных волокнах Лиоцелл и композитном волокне последние были получены путем сухомокрого формования эмульсий в водную осадительную ванну. В волокне Лиоцелл локально ограниченное отщепление фибриллярных элементов от поверхности происходит в основном при механическом воздействии на волокно во влажной среде, а в полученном смесевом волокне

(рис. 6) оно проявляется сразу же после его сушки.

В этой связи следует еще раз подчеркнуть, что если растворы целлюлозы в ММО изотропны при деформировании, то добавление к ним раствора ПАН-МС в том же растворителе приводит к ощутимой фибрилляции эмульсии при сдвиге. Таким образом, в процессе получения смесевых растворов целлюлозы и ПАН-МС в ММО образуется эмульсия, способная текстурироваться при течении, образуя фибриллы, ориентированные в направлении потока.

Данный эффект наглядно проявляется при увеличении содержания ПАН-МС в системе до 80%, поскольку способствует появлению еще более организованной фибриллярной морфологии деформируемой эмульсии (рис. 7а) и выделенной

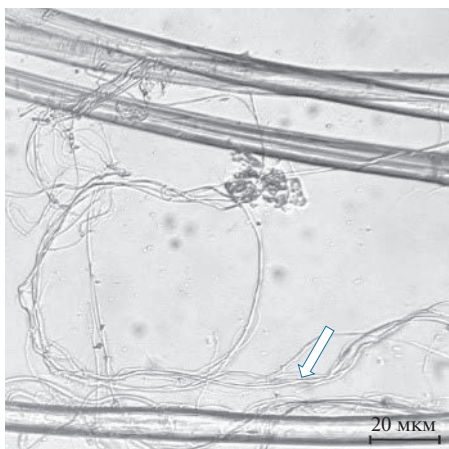


Рис. 6. Микрофотография отмытого от растворителя и высушенного волокна, полученного из эмульсии состава 50% раствора целлюлозы–50% раствора ПАН. Стрелкой показаны отщепленные фибриллы.

из волокон целлюлозной фазы. Как и в предыдущем случае, ПАН-МС был удален растворением в ДМФА, а нерастворенная целлюлозная фракция оказывается представленной в виде тонких протяженных микрофибрилл с диаметром порядка 1 мкм (рис. 7б).

Для выявления структурно-химических особенностей, получаемых из эмульсий композиционных волокон, такие волокна были исследованы методом ИК-спектроскопии. В качестве основного образца рассмотрена структура композитных волокон, содержащих 60% ПАН-МС и 40% целлюлозы, которые были сформованы при 120°C в двух режимах: образец 1 – сразу после перехода рабочей эмульсии в вязкотекучее состояние при достижении 120°C, и образец 2 – после 30-минутного термостатирования эмульсии при

этой температуре. Выбор такого временного профиля обусловлен не столько попыткой анализа изменения морфологии эмульсий, сколько возможностью слежения за химическими превращениями в макромолекулах ПАН, в частности, циклизацией нитрильных групп, отмеченной ранее в работе [16].

На рис. 8 представлены ИК-спектры ПАН-МС и исследуемых композитных волокон, зарегистрированные при комнатной температуре. Спектры смесевых волокон не являются суперпозицией спектров ПАН-МС и целлюлозы и, хотя все характеристические полосы полимеров сохраняются, спектральная картина смесевых волокон несколько изменяется.

Спектры смесевых волокон одинакового состава, но с разной предысторией существенно различаются между собой. В спектре волокна 2, полученного после 30 мин термостатирования при 120°C (рис. 8а, спектр 2) происходит значительное падение интенсивности и небольшой сдвиг максимума в область длинных волн полосы валентных колебаний ОН связей целлюлозы при 3378 см⁻¹. Это является признаком участия гидроксильных групп целлюлозы в формировании новых водородных связей помимо присущих собственно целлюлозе. Интенсивная широкая полоса от связей С–О–С целлюлозы при 1038 см⁻¹ (рис. 8б) в спектре смесового волокна 1 значительно расщеплена по сравнению со спектром самой целлюлозы, а в спектре волокна 2 эта полоса становится менее интенсивной и с иной степенью расщепления, что также указывает на высокую степень ассоциации групп –ОН с функциональными группами ПАН-МС. Прямым доказательством образования новых водородных связей целлюлозы именно с эфирными группами ПАН-МС является изменение относительной интенсивности полосы валентных колебаний связей

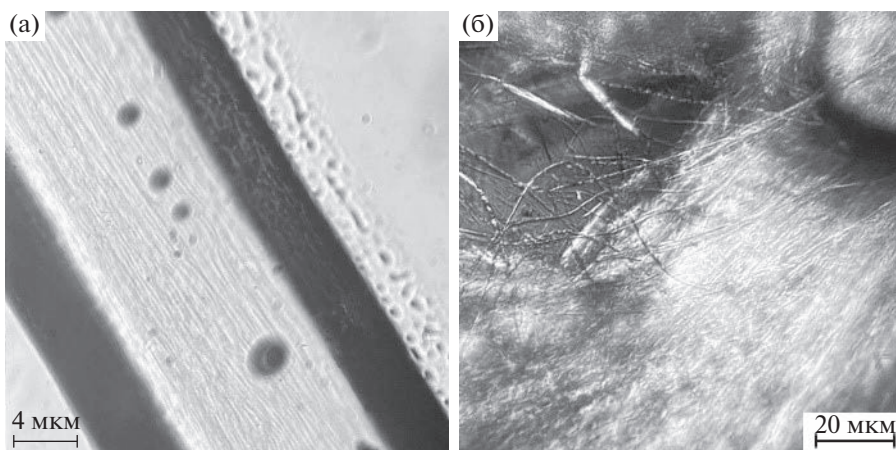


Рис. 7. Микрофотографии свежесформованного экструдата, полученного из эмульсии состава 20% раствора целлюлозы–80% раствора ПАН (а) и сформованного из нее волокна после удаления ПАН-МС (б).

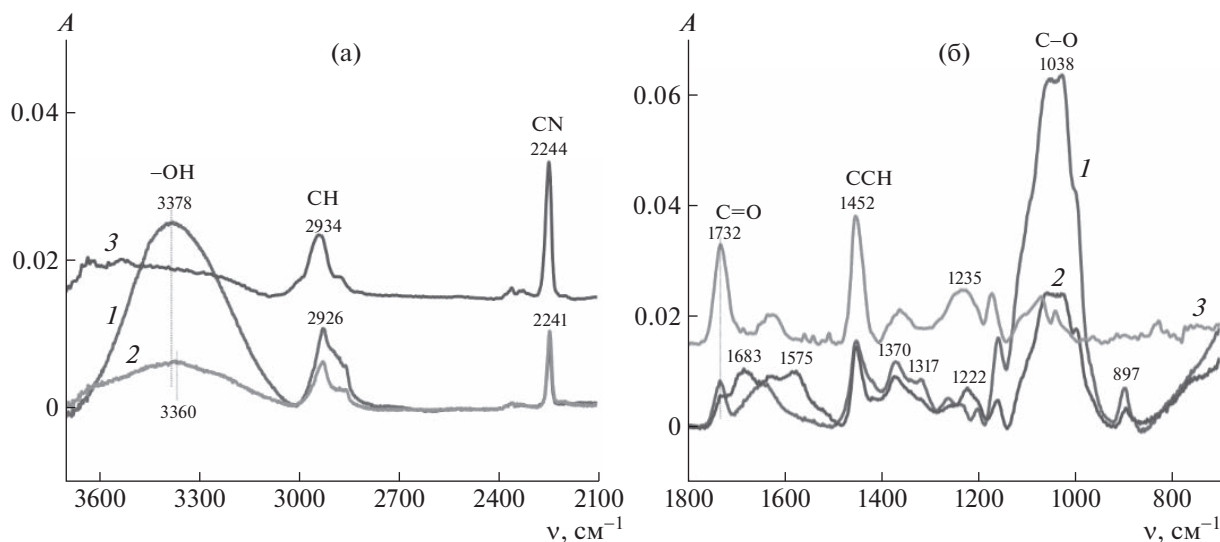
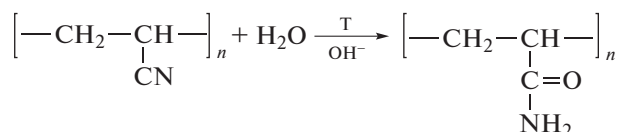


Рис. 8. Сравнение ИК-спектров смесевых волокон 60% ПАН-МС— 40% целлюлозы, сформованных при 120°C: 1 — сразу после перехода в вязкотекучее состояние, 2 — после термостатирования в течение 30 мин при 120°C, 3 — ПАН-МС в области валентных колебаний групп ОН, СН и $\text{—C}\equiv\text{N}$ (а) и $\text{C}=\text{O}$ и C—O (б).

$\text{C}=\text{O}$ при 1732 см^{-1} в составе метилакрилатной группы ПАН-МС. Так, в образце 1 интенсивность полосы при 1732 см^{-1} падает (рис. 8), а в образце 2 она практически исчезает и проявляется только в виде небольшого плеча на вновь появившейся полосе при 1683 см^{-1} .

К сожалению, наиболее реакционноспособные метилсульфонатные группы сополимера ПАН-МС, лежащие в области $800\text{—}1100\text{ см}^{-1}$, в смесевых образцах не идентифицируются, так как они полностью перекрываются интенсивными полосами валентных колебаний групп ОН целлюлозы, поэтому их вклад в систему реализующихся водородных связей пока не обсуждается.

Одновременно с новой полосой 1683 см^{-1} в спектре волокон 2 возникает еще одна полоса 1575 см^{-1} , которые хорошо совпадают с полосами Амид I и Амид II в первичных амидах [17]. Такие изменения при переходе от спектра 1 к спектру 2 могут объясняться протеканием во время термостатирования эмульсии наряду с формированием новых водородных связей и реакции гидролиза ограниченного числа нитрильных групп в ПАН-МС с образованием амидных групп:



Хорошо известно, что щелочной гидролиз ПАН легко проходит даже при более низких температурах. Необходимые для протекания гидролиза молекулы воды выделяются в процессе термостатирования из целлюлозы, равновесная влажность

которой равна 8–10%, а слабощелочную среду обеспечивает присутствие ММО. Возможно, по этой причине, а также из-за весьма вероятной частичной циклизации нитрильных групп, их характеристическая полоса при 2244 см^{-1} в сформованном волокне снижается по интенсивности и сдвигается до 2241 см^{-1} .

Количество возникающих амидных звеньев можно оценить по сравнению интенсивностей полос Амид I (1683 см^{-1}) и полосы 1732 см^{-1} от связей $\text{C}=\text{O}$ в метилакрилатных звеньях в составе ПАН-МС. Известно, что интенсивность полосы 1680 см^{-1} в спектре акриламида в 2.3 раза выше интенсивности полосы в 1735 см^{-1} в спектре метилакрлата, так что при равных интенсивностях этих полос в спектре сополимера молярное содержание амидных звеньев будет в 2.3 раза меньше, чем звеньев метилакрлата. В спектре смесевых волокон (рис. 8б) интенсивность полосы 1680 см^{-1} (от амидных звеньев) в 1.8 раза выше, чем интенсивность полосы 1735 см^{-1} (от метилакрилатных звеньев). Поскольку в ПАН-МС содержание метилакрилатных звеньев не превышает 6%, простые вычисления показывают, что содержание образующихся в ходе гидролиза амидных групп в смесевых волокнах, сформованных после термостатирования прядильных эмульсий в течение 30 мин, не превышает 4.5%.

Вновь возникшие в результате гидролиза нитрильных групп амидные звенья, также способны легко образовывать водородные связи с гидрофильными группами —OH целлюлозы. Такие нековалентные связи между сложноэфирными или амидными группами ПАН и гидроксильными

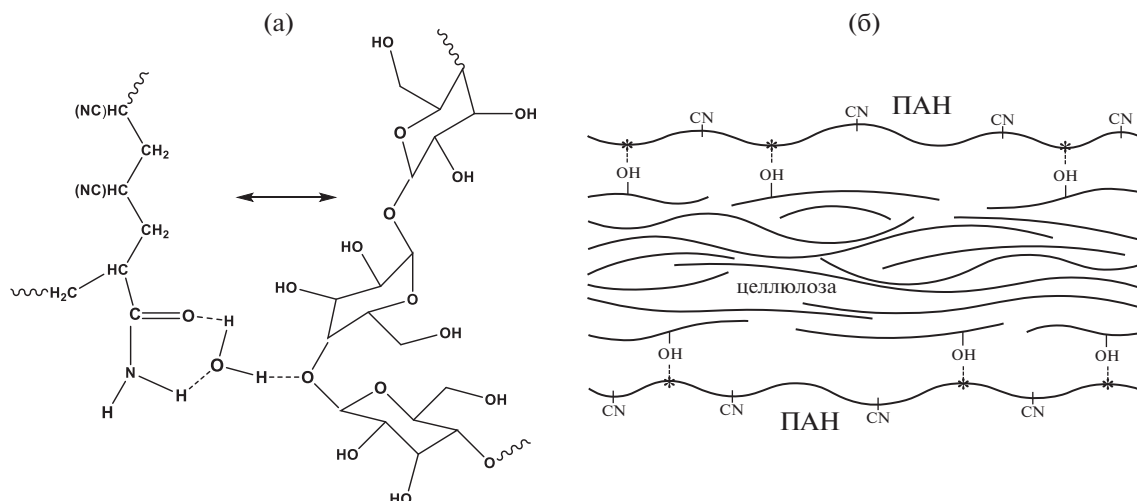


Рис. 9. Схемы формирования ассоциированных участков между амидными группами (в качестве примера) макромолекул ПАН-МС и целлюлозы (а) и ассоциата между двумя полимерами, где звездочками указаны акрилатные или амидные группы (б).

или гликозидными группами целлюлозы могут возникать либо напрямую, либо, как показали квантово-химические расчеты в работе [18], через молекулы воды, прочность таких связей значительно возрастает, если ассоциация происходит через воду, как показано на рис. 9а. Появление небольшого числа нековалентных, достаточно прочных сшивок между цепями полимеров ПАН-МС и целлюлозы приводит к изменению конформации полимерных цепей (рис. 9б), тем более, что участки цепей, не связанных водородными связями, за счет различий в гидрофильности будут отталкиваться друг от друга.

Конформационные изменения в цепях целлюлозы, возникающие в ходе термостатирования прядильных эмульсий в течение 30 мин (рис. 8б, спектр 2), должны приводить к определенной аморфизации по сравнению с целлюлозой в составе волокон, полученных без термостатирования эмульсий (рис. 8б, спектр 1). В табл. 1 приведены данные по абсолютным и относительным интенсивностям отдельных полос в спектрах образцов 1 и 2, которые позволяют оценить изменение степени кристалличности целлюлозы в смешанных волокнах.

В качестве полосы, используемой как внутренний стандарт, была выбрана полоса 1452 см^{-1} , относящаяся к плоским деформационным колебаниям групп CH_2 , которая мало изменяет интенсивность в спектрах 1 и 2 (рис. 8б), поскольку основной вклад в нее вносят колебания этих групп в основной цепи ПАН-МС. Как показано в работе [19], полоса 1380 см^{-1} в ИК-спектрах целлюлозы чувствительна к степени кристалличности, а полоса 900 см^{-1} , напротив, более интенсивно проявляется в аморфизованных образцах целлюлозы. Абсолютные и относительные интенсивности аналитических полос 1452 , 1370 и 897 см^{-1} были рассчитаны по предварительно приведенным к одинаковым базовым линиям спектрам образцов смешанных волокон и представлены в табл. 1. Из этих данных следует, что степень кристалличности образца 2 снижается на 16%, а степень аморфизации возрастает на такую же величину по сравнению с волокнами, полученными без предварительного термостатирования смеси растворов полимеров.

Можно полагать, что Н-связи, прежде всего, образуются между гидроксильными группами целлюлозы и алкилакрилатными, карбоксилат-

Таблица 1. Абсолютные и относительные интенсивности аналитических полос в спектрах

Спектры рис. 8б	$D_{\text{абс}}$ полос ИК			$\frac{D_{1370}}{D_{1452}}$	$\frac{D_{897}}{D_{1452}}$
	1452 см^{-1}	1370 см^{-1}	897 см^{-1}		
1	1.52	1.16	0.52	0.76	0.34
2	1.35	0.87	0.53	0.64	0.39

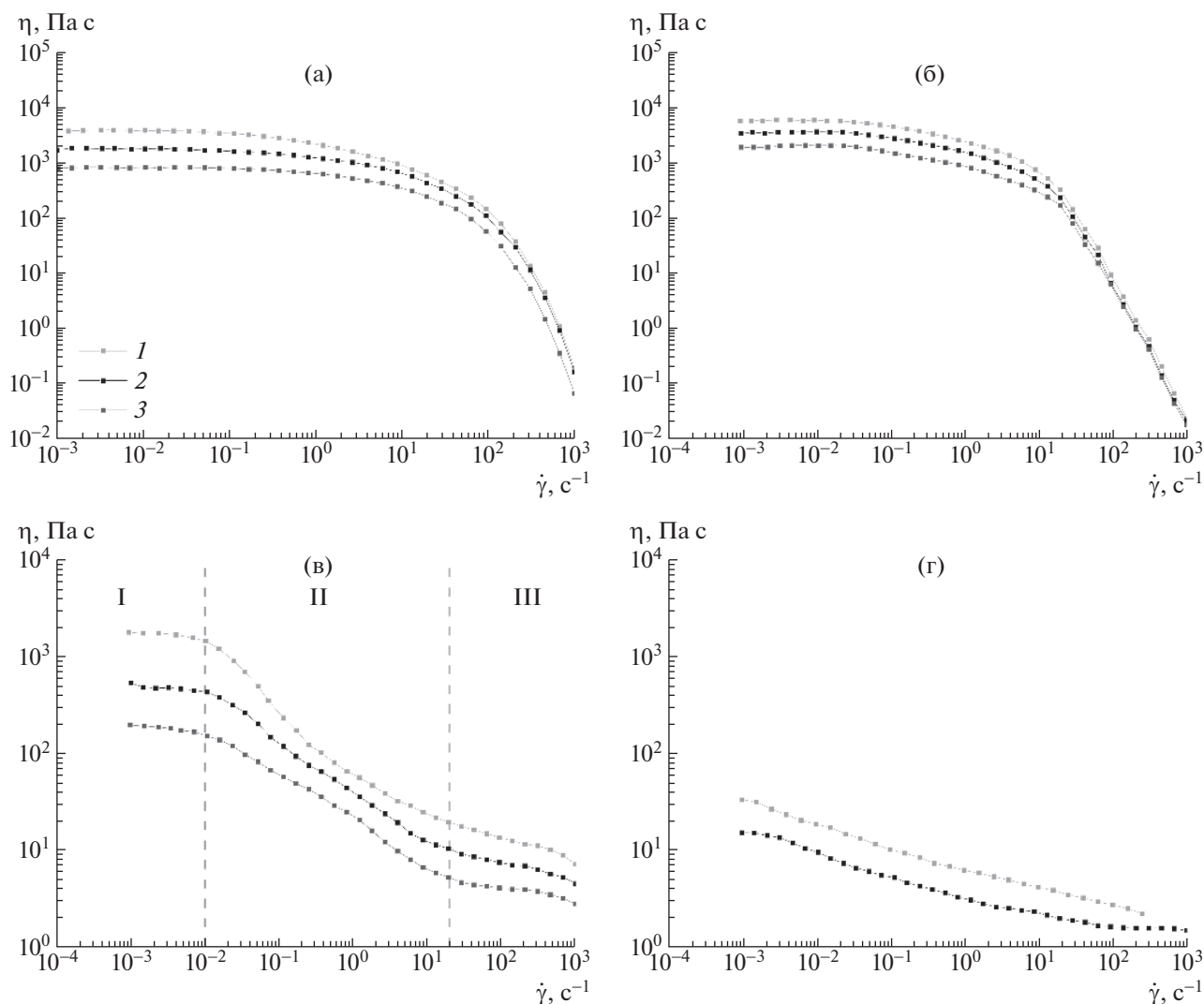


Рис. 10. Кривые течения 18%-ных эмульсий растворов целлюлозы и ПАН состава 100 : 0 (а), 80 : 20 (б), 20 : 80 (в) и 0 : 100 (г). $T = 110$ (1), 120 (2) и 130°C (3). Пояснения в тексте.

ными и/или возникшими при термостатировании растворов амидными группами ПАН-МС. При этом макромолекулы целлюлозы оказываются окруженными макромолекулами ПАН, причем сформированные макромолекулярные ассоциаты имеют слабую поперечную связность из-за гидрофобного отталкивания нитрильных групп, превалирующих в составе сополимера ПАН. Именно по этой причине эмульсия текстурируется, т.е. появление оптической “полосатости” при течении обусловлена не деформацией капель дисперсной фазы, когда ею является либо раствор ПАН, либо раствор целлюлозы, а специфическим межмакромолекулярным взаимодействием между полимерами, усиливающим продольную связность макромолекул и ослабляющим контакты в трансверсальном направлении.

Проанализированные ИК-спектры композитных образцов позволяют подтвердить такой механизм фибрилляции композиций. Кроме того, в ходе такой ассоциации изменяется конформационный набор макромолекул, что приводит к некоторой аморфизации целлюлозы.

Морфология исследуемых смесевых растворов, определяемая термодинамической несовместимостью полимеров, межмакромолекулярными взаимодействиями полимеров, фазовым составом, температурой и сдвиговыми деформациями, должна определять и характер течения исследуемых систем. В этой связи определенное соотношение между вязкостью и упругостью в прядильных системах является ключевым фактором успешного формирования волокон. Начнем с анализа вязкостных свойств. На рис. 10 представле-

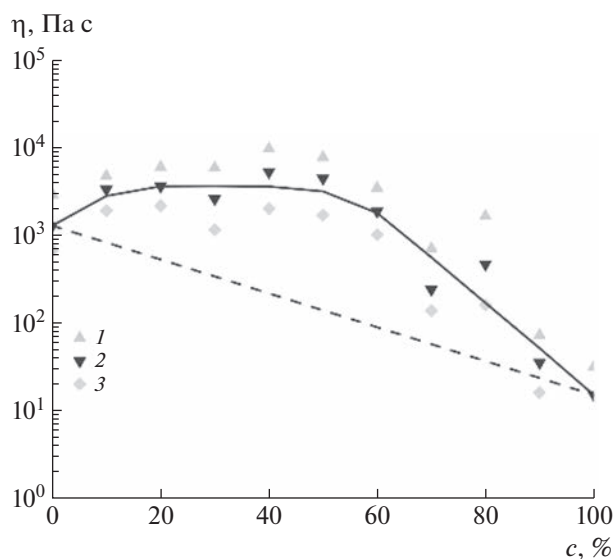


Рис. 11. Зависимость вязкости 18%-ных эмульсий растворов целлюлозы и ПАМ от концентрации раствора ПАМ при 110 (1), 120 (2) и 130°C (3); скорость сдвига 0.1 с^{-1} .

ны кривые течения смесевых растворов при температуре 110–130°C.

Характер кривых течения исследуемых смесевых растворов зависит от преобладания в смеси либо высоковязкого, либо низковязкого компонента, а форма кривых течения при разных температурах практически аналогична. Раствор, содержащий 18% целлюлозы (рис. 10а), проявляет неньютоновское течение с протяженной областью наибольшей ньютоновской вязкости. Подобный характер поведения с постепенным сокращением области наибольшей ньютоновской вязкости и увеличением величины напряжения, отвечающего переходу к неньютоновскому течению, наблюдается и для 80%-ного содержания раствора целлюлозы (рис. 10б) и сохраняется вплоть до 50%-ного содержания. При этом введение в целлюлозный раствор раствора ПАМ-МС вызывает некоторый рост вязкости эмульсий по сравнению с раствором целлюлозы.

Принципиального изменения вида кривых течения не происходит и в эмульсиях с преобладающим содержанием низковязкого раствора ПАМ-МС т.е. при переходе раствора ПАМ-МС из дисперсной фазы в дисперсионную среду. Так, как видно на рис. 10в, при соотношении растворов ПАМ-МС— целлюлоза, равном 80 : 20, при низких напряжениях сдвига система также проявляет ньютоновское поведение (I), однако структура этих растворов более лабильна и уже при скорости сдвига 10^{-2} с^{-1} наступает аномалия вязкости (II). Под воздействием более высоких скоростей

данная эмульсия, по-видимому, изменяет морфологию, в результате чего падение вязкости становится менее интенсивным (область III).

Полученные в широком диапазоне температур и концентраций кривые течения, позволили построить концентрационные зависимости вязкости с шагом по концентрации 10% при разной температуре (рис. 11).

Все концентрационные зависимости вязкости смесевых растворов характеризуются положительным отклонением от значений вязкости, отвечающих правилу логарифмической аддитивности, причем масштаб отклонения возрастает при с повышением доли ПАМ-МС до 50–60%. Подобное поведение свидетельствует о протекании в растворах обсужденных выше специфических взаимодействий между функциональными, полярными группами целлюлозы и ПАМ, что приводит к возрастанию вязкости эмульсий.

Нельзя исключить влияния на вязкость также морфологического фактора, который всегда следует иметь в виду при анализе реологии гетерофазной системы. Согласно проведенным морфологическим исследованиям, 18%-ные смесевые растворы представляют собой микрогетерогенные эмульсии с высокоразвитой межфазной поверхностью вплоть до 50%-ного содержания ПАМ-МС. При дальнейшем увеличении содержания фазы раствора ПАМ-МС характер течения определяется преобладающей низковязкой дисперсионной средой, в то время как диспергированные капли высоковязкой фазы целлюлозного раствора трансформируются в нитевидные фибриллы. Кроме того, нельзя также не учитывать и влияние химических превращений ПАМ. Совокупность этих факторов, несмотря на наличие специфических взаимодействий между компонентами, приводит к снижению вязкости системы, которая, тем не менее, остается выше аддитивных значений.

Исходя из сравнительного анализа вязкости смесевых растворов, следует, что факторами, определяющими реологические свойства, являются их морфологические особенности и межмакромолекулярные взаимодействия.

Изучение реологических свойств эмульсий с полимерными фазами в режиме стационарного сдвига всегда сопряжено с деформированием капли и влиянием их формы как на величину межфазного взаимодействия, так и на гидродинамическое сопротивление. Более чувствителен к нативной структуре эмульсий метод малоамплитудных сдвиговых колебаний при различных частотах. Полученные зависимости модулей упругости G' и потерь G'' от частоты в интервале температур 110–130°C приведены на рис. 12.

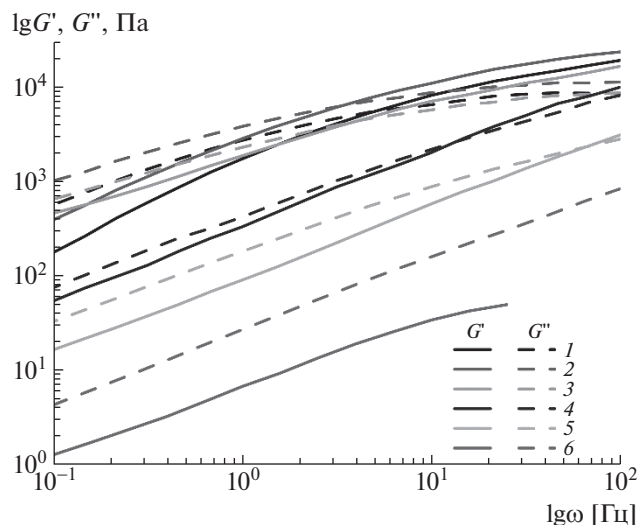


Рис. 12. Частотная зависимость модулей упругости G' (сплошные линии) и потерь G'' (штриховые) эмульсий растворов целлюлозы и ПАН-МС состава 100 : 0 (1), 20 : 80 (2), 40 : 60 (3), 60 : 40 (4), 80 : 20 (5) и 0 : 100 (6).

В областях составов с преобладанием либо высоковязкой фазы целлюлозы, либо низковязкой фазы раствора ПАН-МС, величины модулей потерь G'' превосходят значения модулей упругости G' , что свидетельствует о вязком поведении исследуемых систем. В случае раствора целлюлозы в качестве дисперсионной среды при частотах кроссовера в диапазоне 8–10 Гц модуль упругости начинает превышать модуль потерь, и деформирование приводит уже к упругому отклику системы. Наиболее интересно поведение эмульсий с 40–60% той и другой фаз, для которых модули упругости и потерь практически равны по величине, и это обстоятельство позволяет считать данные составы соответствующими области инверсии фаз. При дальнейшем повышении содержания лабильной низковязкой фазы раствора сополимера ПАН-МС наблюдается уменьшение абсолютных значений модулей. Тем не менее, поскольку модуль упругости отличен от нуля, эмульсии остаются вязкоупругими системами.

Для полученных частотных зависимостей модулей были рассчитаны значения тангенсов угла наклона модулей упругости и потерь, которые варьируются от 0.5 до 0.9 для G' и от 0.35 до 0.75 для G'' . Эти величины существенно ниже, чем для области линейной вязкоупругости; это свидетельствует о сильном структурировании данных систем, что типично для полимерных эмульсий.

На основе динамических исследований получены зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' (при общей концентрации полимеров

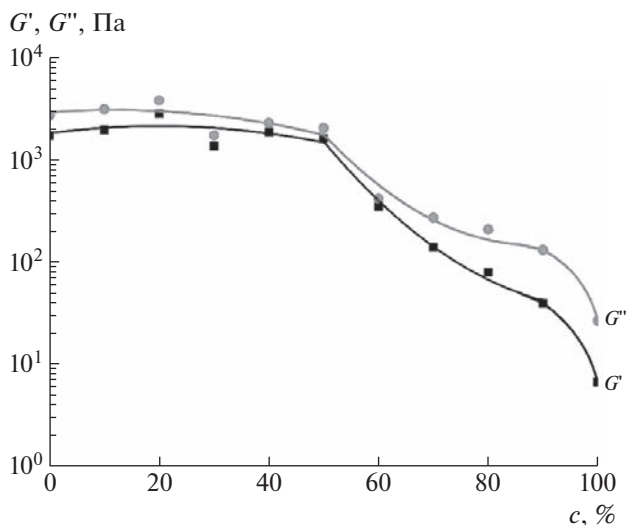


Рис. 13. Зависимость модулей упругости G' и потерь G'' эмульсий от содержания в системе раствора ПАН-МС при температуре 120°C и общей концентрации полимеров 18% ($\omega = 1$ Гц).

18% при $\omega = 1$ Гц в зависимости от содержания фазы раствора ПАН-МС (рис. 13).

Как уже указывалось, при данной частоте во всем исследуемом интервале составов модуль потерь превышает модуль упругости, что свидетельствует о доминировании в смесевых растворах вязкостных свойств над упругими. Особая точка равенства модулей локализована при соотношении растворов компонентов 50 : 50. Однако, если для эмульсий с содержанием матричной целлюлозной фазы до 50% значения модулей изменяются незначительно, то увеличение в смеси низковязкой фазы раствора ПАН-МС приводит к снижению вязкоупругих характеристик системы с преобладающей скоростью уменьшения G' .

Как следует из сопоставления рис. 11 и 13, в ходе концентрационных зависимостей вязкости и компонент комплексного динамического модуля упругости вне зависимости от того, деформируются ли образцы непрерывно с постоянной скоростью или в динамическом режиме с периодическим воздействием, не вызывающем кардинального разрушения структуры, наблюдается определенное соответствие. Тем не менее, в динамических экспериментах более четко выражена область инверсии фаз и роль дисперсионной среды в вязкоупругости систем.

Наиболее наглядно трансформация вязкоупругих свойств при изменении фазового состава отражается на величине тангенса угла механических потерь ($\tan \delta = G''/G'$), зависимость которого

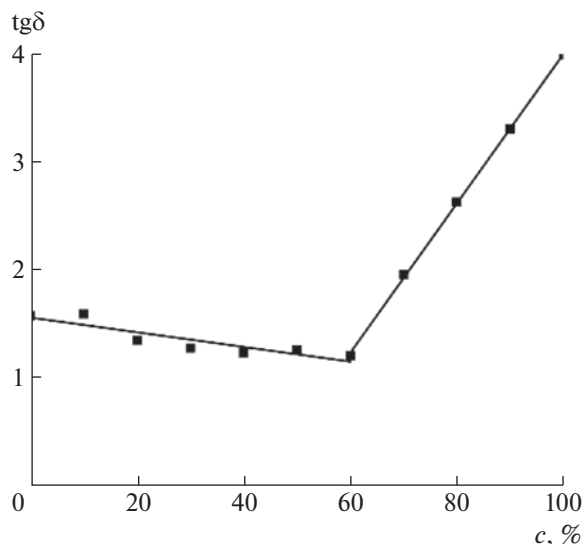


Рис. 14. Концентрационная зависимость тангенса угла механических потерь.

от содержания в эмульсиях раствора ПАН-МС представлена на рис. 14.

Полученная зависимость четко делится на две области: до ~60%-ного содержания раствора ПАН-МС наблюдается снижение значений тангенса, т.е. увеличение доли упругости в реологическом отклике; для второй области значения тангенса резко возрастают, т.е. наблюдается повышение текучести за счет доминирования низковязкой непрерывной фазы ПАН-МС.

Таким образом, в процессе получения смесевых растворов целлюлозы и ПАН-МС в ММО и их формования между функциональными группами полимеров возникают водородные связи, преимущественно между гидроксильными группами целлюлозы и эфирными, амидными и карбоксилатными группами ПАН. Важно, что эти процессы протекают при сохранении уровня вязкоупругих свойств, позволяющих успешно проводить формование волокон. Следовательно, подбирая определенные температурно-временные параметры процессов растворения и формования смесевых растворов можно регулировать процесс фибрилляции фазы целлюлозы, что дает возможность рассматривать композитные волокна не только как текстильные материалы с определенной комбинацией хлопкоподобных и шерстеподобных свойств, но и как перспективные прекурсоры углеродных волокон.

Проведенный комплекс исследований смесевых растворов целлюлозы и сополимеров ПАН в ММО позволил установить следующее:

— высокая эффективность перемешивания смесевой композиции в двухчервячном лабораторном экструдере дала возможность получить

18%-ные смесевые растворы целлюлозы и сополимера ПАН-МС в ММО с высокой однородностью распределения фаз в объеме и однотипной микрогетерогенной морфологией;

— при введении раствора ПАН-МС в раствор целлюлозы происходит перераспределение межмолекулярных взаимодействий в композиционной жидкой системе, приводящее к проявлению фибриллярной морфологии при течении, сохраняющейся вплоть до содержания раствора ПАН-МС 90%;

— фибрилляция происходит в результате специфического взаимодействия полимерных компонентов: гидроксильные группы целлюлозы взаимодействуют с метилакрилатными, образованными амидными и, возможно, метилсульфонатными группами, формируя ассоциаты с повышенной продольной прочностью и с ослабленной в поперечном направлении (за счет гидрофобного отталкивания нитрильных групп или неполярных фрагментов, связанных с ними молекул ММО);

— характер реологического поведения смесевых систем является прямым следствием их фазового состава, специфических взаимодействий между полимерными сокомпонентами и структурно-морфологических превращений.

Авторы выражают благодарность Н.А. Архаровой за помощь в исследовании структурных особенностей образцов методом РЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-30108) и в рамках государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mikhailov N.V., Ukhanova Z.V., Karetina T.I. // *Fibre Chem.* 1959. № 1. P. 18.
2. Mikhailov N.V., Smirnova B.N., Nessonova G.D. // *Fibre Chem.* 1971. V. 2. № 4. P. 314.
3. Iovleva M.M., Smirnova V.N., Budnitskii G.A. // *Fibre Chem.* 2001. V. 33. P. 262.
4. Hattori M., Yamazaki H., Saito M., Hisatani K., Okajima K. // *Polym. J.* 1996. № 28. P. 594.
5. Zhang J., Yamagishi N., Gotoh Y. // *Cellulose.* 2019. V. 26. P. 889.
6. Byrne N., Leblais A., Fox B. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 3424.
7. Golova L.K. // *Fibre Chemistry.* 1996. V. 28. № 1. P. 5.
8. Куличихин В.Г., Голова Л.К. Растворы целлюлозы в оксидах третичных аминов: межмолекулярные взаимодействия, структура, реология. Научные основы химической технологии углеводов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008.
9. Makarov I.S., Golova L.K., Kuznetsova L.K., Rebrov A.V., Berkovich A.K., Skvortsov I.Yu., Kulichikhin V.G. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. P. 1351.

10. *Golova L.K., Makarov I.S., Vinogradov M.I., Kuznetsova L.K., Kulichikhin V.G.* // *Polymer Science A*. 2018. V. 60. № 6. P. 756.
11. *Golova L.K., Bondarenko G.N., Makarov I.S., Kuznetsova L.K., Vinogradov M.I., Kulichikhin V.G.* // *Polymer Science A*. 2020. V. 62. № 6. P. 597.
12. Пат. 1645308 Россия. 1992.
13. Пат. 2541473 Россия. 2014.
14. *Zhang W., Okubayashi S., Bechtold T.* // *Cellulose*. 2005. V. 12. P. 267.
15. *Fink H.P., Weigel P., Purz H.J., Ganster J.* // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 1473.
16. *Kulichikhin V., Golova L., Makarov I., Bondarenko G., Makarova V., Ilyin S., Skvortsov I., Berkovich A.* // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 92. P. 326.
17. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 26.
18. *Feldstein M.M., Kiseleva T.I., Bondarenko G.N., Kostina J.V., Singh P., Cleary G.W.* // *J. App. Polym. Sci.*, 2009. V. 112. P. 1142.
19. *Nelson M.L., O'Connor R.T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1964. V. 8. P. 1325.