

Н. В. МИХАЙЛОВ, Т. А. ШАРАЙ, Ю. Я. БЕЛОУСОВ, Г. Д. ЛИТОВЧЕНКО,
Л. Н. МИЛЬКОВА

О СТРУКТУРНОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ И КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ В ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКНАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 VII 1971)

Наука о полимерах, благодаря работам В. А. Каргина и его школы (¹), обогатилась плодотворным развитием нового направления — исследования надмолекулярной (дисперсной) структуры природных и синтетических полимерных тел. Это сближает учение о полимерах с современной коллоидной химией и физико-химической механикой дисперсных структур, развиваемой в работах П. А. Ребиндера и его сотрудников (²). Одним из важных практических результатов явилось создание своеобразных аналогов металлических сплавов — комбинированных полимерных материалов, состоящих из смеси нескольких полимеров. Применяя различные способы структурного смешения, т. е. дисперсного распределения полимеров, можно получать материалы со специфическими свойствами (³). В подобных системах смешение с образованием однофазной системы — истинного раствора возможно лишь в исключительных случаях, вследствие значительного различия химических потенциалов смешиваемых полимеров. Поэтому представляется интересным установление общих закономерностей в смесях полимеров, где имеет место дисперсная совместимость на надмолекулярном уровне подобных по форме и близких по размерам фазовых частиц.

Ранее Е. Е. Рылов (⁴) исследовал физико-химические вопросы смешения каучуков. Однако возможность структурной, дисперсно-фазовой совместимости полимеров на надмолекулярном уровне в этой работе не рассматривалась и лишь отмечалось, что электронографический структурный анализ дает отдельные картины дифракции смешиваемых компонентов. Как известно, наряду с химической модификацией посредством синтеза привитых полимеров к основной матрице (⁵), в настоящее время получают развитие волокна и пленки (^{3, 6}), модифицированные путем добавления к прядильным растворам основного волокнообразующего или пленкообразующего полимера водных дисперсий жесткоцепных волокнообразующих полимеров иной химической природы. Применяемые для формирования волокон дисперсии имеют размер частиц $\sim 0,5 \mu$ [⁷⁻⁹]. Дисперсный полимер находится в волокне в виде смеси с основной полимерной средой, позволяя моделировать химическую прививку мономера к основному полимеру. Само волокно, формируемое по этому методу, представляет собой микрогетерогенную дисперсную систему (⁶).

По ряду физико-химических и механических свойств структурно-смешанные волокна обнаруживают отклонения от правила аддитивности. Например, из рис. 1 видно изменение плотности структурно-смешанного волокна на основе гидратцеллюлозы и полиакрилонитрила в зависимости от процентного содержания компонентов. Аналогичные отклонения от аддитивности наблюдаются для сорбции паров воды (⁹) и теплот смачивания * в воде подобного типа волокна (рис. 2).

* Эти измерения были выполнены в нашей лаборатории Э. З. Файнбергом, за что авторы выражают ему благодарность.

свойств смеси должен зависеть не только от молекулярной структуры основного полимера, но также и от дисперсности и молекулярного взаимодействия на развитой межфазной поверхности, раздела обеих полимерных фаз (¹, ¹⁰, ¹¹). С другой стороны, независимое проявление молекулярных характеристик каждого компонента в таких смесях является прямым подтверждением существования структурной, т. е. дисперсной совместности полимеров. Такая совместность должна приводить к изменению общей макроструктуры смеси полимеров, размера и формы частиц дисперсной фазы соответствующих полимерных компонентов в процессе формирования структурно-смешанных волокон или пленок.

Действительно, изучение травления водным раствором железотартратного комплекса гидратцеллюлозного и структурно-смешанного волокон показывает (рис. 4, см. вкл. к пол. 882), что введение в макроструктуру волокна полимера в виде частиц дисперсной фазы приводит к уменьшению до 1—2 м поперечного размера фибриллы, составляющего 10—15 м у обычного

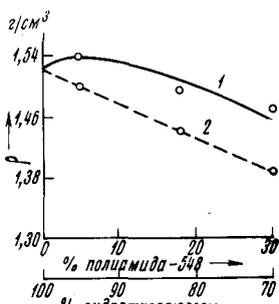


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость плотности структурно-смешанного волокна на основе гидратцеллюлозы и полиамида-548 от состава: 1 — экспериментальные данные, 2 — расчет по правилу аддитивности

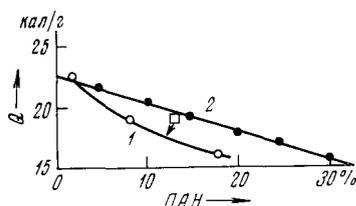


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость теплоты смачивания структурно-смешанных волокон на основе гидратцеллюлозы и полиакрилонитрила от состава: 1 — экспериментальные данные, 2 — расчет по правилу аддитивности

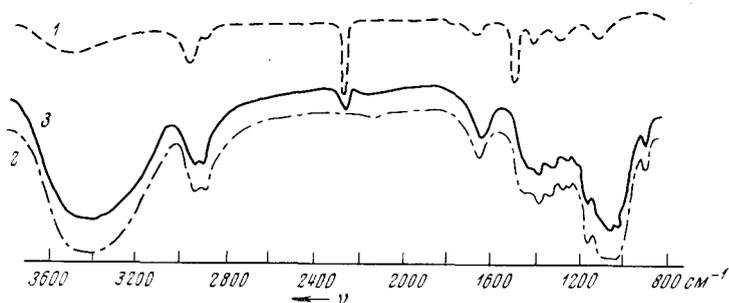


Рис. 3. И.-к. спектры образцов полимеров и волокон на их основе. Таблетки с бромистым калием: 1 — полиакрилонитрил, 2 — гидратцеллюлозное волокно, 3 — структурно-смешанное волокно 70% гидратцеллюлозы и 30% полиакрилонитрила

гидратцеллюлозного волокна. В работе (⁴) также отмечалось уменьшение размеров кристаллов в смесях каучуков по сравнению с соответствующими индивидуальными эластомерами, хотя измеренные по рентгеновским рефлексам межплоскостные расстояния в чистых полимерах и их бинарных смесях показали, что оба компонента сохраняют свою кристаллическую решетку.

Таким образом, раздельное проявление молекулярных свойств полимерных компонентов в микрогетерогенной смеси в волокнах или пленках, полученных формированием из водных коллоидно-дисперсных систем, при наличии четко выраженного отклонения от правила аддитивности ряда важнейших физико-химических и механических свойств должно быть обусловлено межмолекулярным взаимодействием на межфазных границах в твердой системе.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна
Мытищи Моск. обл.

Поступило
21 IV 1971

Московский текстильный институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Каргин, Сборн. Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 7.
² П. А. Ребиндер, Сборн. Физико-химическая механика дисперсных структур, 3, «Наука», 1966; Там же, 2, 1965, стр. 1. И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Вестн. АН СССР, № 11, 80 (1962); Г. Н. Кармановская, И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, ДАН, 183, № 2, 348 (1968); Г. В. Стратулат, И. Н. Влодавец и др., ДАН, 192, № 2, 372 (1970); В. Н. Кулезнёв, Б. А. Догадкин, В. Д. Клыкova, Колл. журн., 30, № 2, 255 (1968); Там же, № 5, 707 (1968).
³ Н. В. Михайлов, Т. А. Шарай, А. Н. Арсеньев, Хим. волокна, № 5, 3 (1968).
⁴ Е. Е. Рылов, Электронографическое исследование полимерных углеводородов и их смесей, Кандидатская диссертация, М., 1951.
⁵ З. А. Роговин, Химические превращения и модификация целлюлозы, 1967, стр. 83.
⁶ Н. В. Михайлов, Т. А. Шарай, Хим. волокна, № 4, 32 (1969).
⁷ Н. В. Михайлов, Б. Л. Хавкина, Сборн. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 112.
⁸ Н. В. Михайлов, Б. Л. Хавкина, Т. А. Шарай, Юбилейный сборн. тр. Московск. текстильн. инст., 21, 1968, стр. 182.
⁹ Н. В. Михайлов, Е. В. Сафронова, Т. П. Синюкова, Ю. Я. Белоусов, Хим. волокна, № 3, 5 (1972).
¹⁰ Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, Киев, 1967, стр. 213.
¹¹ М. С. Акутин, Г. М. Озеров, Сборн. Новое в переработке полимеров, М., 1969, стр. 7.