

УДК 541.64:532.73:547.867

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ СОПОЛИМЕРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, СОДЕРЖАЩЕГО МЕТИЛСУЛЬФОГРУППЫ, В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ

© 2020 г. Л. К. Голова^{а,*}, Г. Н. Бондаренко^а, И. С. Макаров^а,
Л. К. Кузнецова^а, М. И. Виноградов^а, В. Г. Куличихин^а

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

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

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

После доработки 02.06.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

Изучен процесс твердофазного растворения сополимера полиакрилонитрила, содержащего ионные сульфогруппы, в электронодонорном растворителе — N-метилморфолин-N-оксиде в зависимости от его кристаллогидратной формы и режимов приготовления. Выполнены оптические исследования процесса перехода твердофазных систем сополимер—растворитель в вязкотекучее состояние, которые позволили построить кривые растворимости и выявить стадии морфологических превращений в процессе растворения, объясняющие их характер. Методом ИК-спектроскопии изучены смесевые твердофазные системы и проанализированы особенности взаимодействий функциональных групп сополимера с различными кристаллогидратами растворителя как в ходе стандартного механического смешения, так и механохимической активации в условиях интенсивного сдвигового деформирования, предопределяющего формирование твердых растворов.

DOI: 10.31857/S2308112020060036

ВВЕДЕНИЕ

Основными полимерами — источниками прекурсоров углеродных волокон, находящими широкое применение в аэрокосмической, оборонной и автомобильной промышленности, а также медицинской, спортивной и других сферах народного хозяйства, являются полиакрилонитрил и целлюлоза [1–5]. Прекурсоры на основе нефтяных и каменноугольных пеков, лигнина, поливинилиденхлорида, фенольных смол и синтезированные на их основе углеродные волокна существенно проигрывают по своим механическим свойствам углеродным волокнам из ПАН и целлюлозы [6–9].

Прекурсоры ПАН характеризуются высоким выходом углерода при карбонизации, а представленные углеродные волокна обладают высокими механическими характеристиками [10–14]. Для получения углеродных волокон используют не гомополимер, а сополимеры различного состава [15–17]. Это можно объяснить тем, что первая стадия термообработки ПАН — термоокислительная стабилизация в случае гомополимера сопровождается взрывным выделением тепла, приводящим к ухудшению свойств углеродных волокон. С целью контроля и регулирования ин-

тенсивности экзотермических реакций окисления в ПАН вводят сомономеры: акриловую и итаконовую кислоты [18–20]. Наряду с кислотными сомономерами, в макромолекулы ПАН добавляют нейтральные сомомеры, в частности метилакрилат, метилметакрилат, винилацетат и другие [21, 22]. Эти соединения повышают сегментальную подвижность полимерных цепей, приводящую к возрастанию ориентации и механических свойств прекурсоров и, соответственно, углеродных волокон.

Особенности химического строения ПАН, а именно наличие в молекуле акрилонитрила полярной связи $-\text{C}\equiv\text{N}$, ограничивает его растворимость. Полиакрилонитрил растворяется только в концентрированных водных растворах роданидов натрия и кальция, а также в апротонных полярных растворителях [23–25]. В начале 70-х годов XX века появился и начал активно внедряться в основном для растворения полимеров с развитой сеткой водородных связей, включая целлюлозу, новый апротонный растворитель — N-метилморфолин-N-оксид (НММО) [26–28], который обладал самой высокой электронодонорной активностью, измеренной по отношению к акцепторным структурированным жидкостям (таб-

Таблица 1. Константа K комплексообразования донорных растворителей с фенолом и целлюбозой в хлороформе

Донорный растворитель	Донорные группы	K (л/моль) при 20°C	
		фенол	целлюбоза
NMMO	N—O	0.89	0.51
ДМАА	C=O	0.71	—
ДМСО	S=O	0.47	0.40

лица 1). По этой характеристике он превосходил известные популярные донорные растворители, такие как ДМАА и ДМСО [29].

NMMO существует в нескольких термодинамически равновесных кристаллогидратных формах, причем с уменьшением содержания в нем воды повышается температура плавления кристаллогидратов и увеличивается их растворяющая способность [30]. Использование данного апротонного растворителя, как прямого растворителя целлюлозы и ее смесей с полиэфирами и полиамидами, описано в многочисленных публикациях [26, 31–33]. Что же касается его активности по отношению к полиакрилонитрилу, то авторами настоящей работы впервые были проведены исследования растворимости гомополимера ПАН, а также различных двойных и тройных сополимеров на основе акрилонитрила в NMMO по разработанному способу твердофазного растворения, т.е. в условиях воздействия на смесевую твердофазную систему интенсивного сдвига [34, 35]. Так, установлено, что NMMO обладает высокой растворяющей способностью по отношению к сополимерам акрилонитрила, содержащим карбоксильные группы. Были получены твердые растворы сополимеров ПАН с концентрацией до 30–35%, которые при повышении температуры до точки плавления соответствующего кристаллогидрата этого апротонного растворителя (85–130°C) переходят в текучее состояние и могут быть использованы в качестве прядильных растворов при формовании.

Детальное изучение механизма твердофазного растворения сополимеров ПАН в NMMO выявило, что в процессе твердофазной активации системы между ними протекают реакции комплексообразования, при этом доминирующим является взаимодействие между электроноакцепторными карбоксильными группами в сополимерах ПАН и электронодонорной высокополярной группой N→O в молекулах NMMO [35]. Выше 125°C уже в вязкотекучих растворах сополимеров начинают протекать процессы циклизации групп CN с формированием в макромолекулах областей полиоспряжения. При этом растворы сохраняют текучесть. Подобные структурные превращения в макромолекулах ПАН на стадии прядильных растворов и формования волокон—прекурсоров со-

здают реальные предпосылки частичного или полного осуществления процесса термоокисления в растворе ПАН, что при условии соответствующей коррекции режима термолитиза позволяет достичь существенного энергетического выигрыша при получении углеродных волокон.

В этой связи, вызывает интерес исследование растворимости в NMMO сополимеров ПАН, где присутствуют не карбоксильные, а более полярные сульфонатные группы, способные образовывать высокоэнергетические связи с ним, имеющим основную природу. Известно [36], что при производстве штапельного волокна “NitroneD”, разработанного фирмой “SNIABPD” (Италия) по технологии получения прядильных растворов в ДМФА, наряду с акрилонитрилом и метилакрилатом в систему вводят 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты. Однако его добавляют только с целью улучшения потребительских свойств текстильных волокон: окрашиваемости и повышения их гигроскопичности.

Особенности сополимера ПАН, содержащего ионные сульфогруппы и NMMO, т.е. их высокая реакционная активность в условиях высокотемпературного режима растворения, могут способствовать, с одной стороны, получению гомогенных прядильных растворов повышенной концентрации, а с другой — увеличивать вероятность протекания реакций циклизации (ускорять термоокислительные процессы сополимера ПАН уже на стадии растворения).

Целью настоящей работы является исследование растворимости сополимера ПАН, содержащего метилсульфонатный сомономер (ПАН-МС), в различных кристаллогидратных формах NMMO с варьируемой предысторией приготовления растворов и изучение с помощью ИК-спектроскопии механизма их взаимодействия в системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали сополимер ПАН, содержащий метилсульфонатный сомономер (“Good Fellow”, Великобритания) следующего состава: 93.9% акрилонитрила, 5.8% метилакрилата, 0.3% метилового эфира сульфоновой кислоты. Средневесовая молекулярная масса сополимера $M_w = 85$ кг/моль, средний размер частиц 50 мкм. Растворителем ПАН служил моногидрат N-метилморфолин-N-оксида (МГ-NMMO) с содержанием воды ~13.3% и температурой плавления $T_{пл} = 78^\circ\text{C}$, а также NMMO с содержанием воды 8–10% и $T_{пл} = 120–140^\circ\text{C}$ производства компании “Demochem” (Китай).

Твердофазные смеси ПАН-МС с кристаллогидратами МГ-NMMO и NMMO готовили механическим смешением и твердофазной активацией, осуществляемой под воздействием сдвигового

деформирования, согласно методике, описанной в работах [34, 35, 37].

Процессы растворения ПАН-МС и морфологические превращения твердофазных систем ПАН-МС–NMMO в процессе их перехода в вязкотекучее состояние исследовали с помощью поляризационных микроскопов “Boetius” (“VEB Kombinat Nadema”, Германия) и БИОМЕД-6ПО (“Биомед”, Россия). Растворение ПАН-МС в различных гидратных формах NMMO осуществляли при нагревании твердофазной смеси растворителя и полимера на предметном столике микроскопа со скоростью 4 град/мин. За точку растворения принимали температуру образования гомогенного прозрачного слоя.

ИК-спектры твердофазных смесей сополимера ПАН-МС с кристаллогидратами NMMO регистрировали в режиме пропускания и в режиме отражения на ИК-микроскопе “HYPERION-2000”, сопряженном с ИК-фурье-спектрометром IFS 66 v/s (“Bruker”, Германия) (кристалл –Ge, скан. 50, разрешение 2 см^{-1} , диапазон $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$). Регистрацию спектров НПВО для каждого предварительно сканированного образца (в виде однородного хорошо перетертого порошка) проводили не менее 5 раз с различных мест для проверки воспроизводимости спектров и однородности образца. Математическую обработку спектров (приведение к базовым линиям, нормировка, коррекция ATR на Ge-кристалл) осуществляли в программном пакете OPUS-7. По оси абсцисс для всех представленных спектров задавали волновое число (ν , см^{-1}), а по оси ординат – оптическую плотность (I).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость ПАН, содержащего метилсульфонатный сомономер, в различных гидратных формах NMMO

На рис. 1 показана зависимость температуры, при значениях которой происходит переход систем ПАН-МС в МГ-NMMO и в высокоплавком NMMO с разным содержанием полимера в прозрачный текучий раствор (далее – кривые растворимости). Данные представлены при нагревании твердофазных смесей, полученных как механическим смешением компонентов, так и подвергнутой механохимической активации.

Зависимость растворимости механической смеси ПАН-МС, в МГ-NMMO (кривая 1) от температуры имеет линейный характер, в то время как растворимость активированного образца (кривая 2) после линейного роста температуры растворения от 78 до 120°C (при увеличении содержания полимера в растворе до 5%) существенно замедляется, и температура растворения плавно увеличивается с возрастанием концентрации

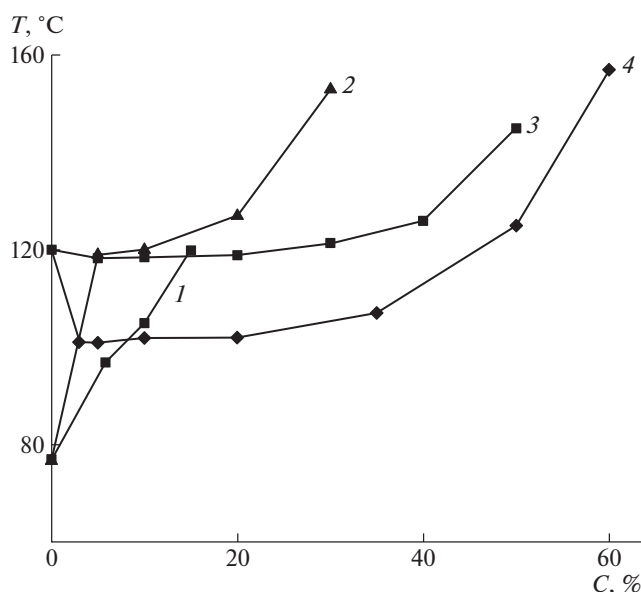


Рис. 1. Кривые растворимости ПАН-МС в МГ-NMMO (1, 2), то же в высокоплавком NMMO (3, 4) в ходе механического смешения (1, 3) и механохимической активации (2, 4).

полимера до предельных значений (до 30%). Ход кривых растворимости смесей в NMMO имеет иной характер. Так, температура растворения механической смеси, равная 120°C (кривая 3), практически постоянна вплоть до 30%-го содержания сополимера, а при дальнейшем повышении температуры концентрация растворенного сополимера плавно возрастает. Температура растворения активированной смеси (кривая 4) при 3%-ном ПАН-МС в растворе неожиданно снижается с 120 до 100°C , а затем с разницей в 20°C практически параллельна кривой 3 до содержания сополимера в растворе ~35%. Затем температура растворения резко возрастает до 155°C , соответствующей получению предельной 60%-ной концентрации раствора.

Для установления причин столь неожиданных по форме зависимостей точки растворения от концентрации вместо прямой пропорциональности, процесс растворения был визуализирован. На рис. 2 представлены микротопографии, соответствующие различным стадиям растворения активированной твердофазной смеси с 5% ПАН-МС в МГ-NMMO.

Как видно на рис. 2а, на первом этапе растворения при 80°C частицы сополимера набухают в расплаве растворителя и становятся оптически прозрачными, практически не меняя своей формы. При дальнейшем нагревании (рис. 2б) система трансформируется в эмульсию с каплями дисперсной фазы предраствора ПАН-МС с достаточно широким распределением капель по размерам.

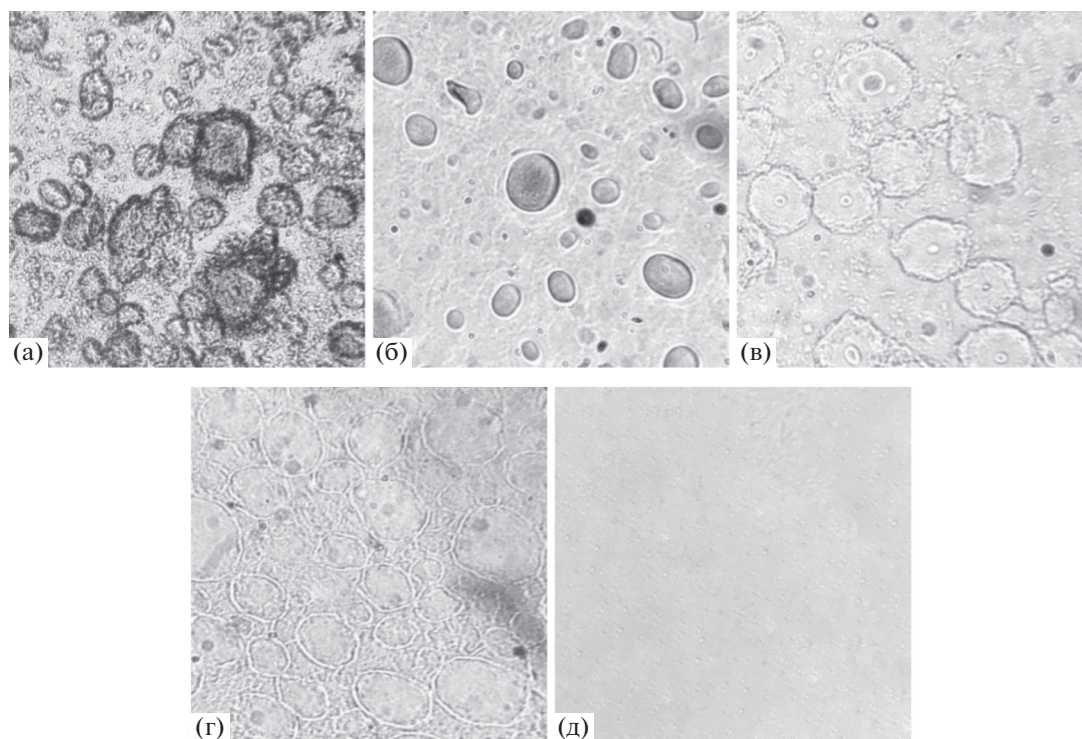


Рис. 2. Стадии растворения 5%-ной активированной смеси ПАН-МС–МГ-NMMO при 80 (а), 95 (б), 105 (в), 115 (г) и 120°C (д).

По мере повышения температуры до 105°C (рис. 2в) морфология системы претерпевает изменения: капли раствора ПАН становятся практически сферическими и более однородными по размерам, сохраняя поверхность раздела с растворителем. При этом в пределах одной и той же капли растворитель может существовать и в твердом, и в расплавленном состоянии, в результате чего формируется морфология “капля в капле”, причем как концентрация раствора в двух областях капли, так и вязкость остаются различными.

Повышение температуры до 115°C (рис. 2г) инициирует полную гомогенизацию раствора внутри капель, которые начинают коалесцировать вплоть до формирования гомогенной системы при 120°C (рис. 2д). Для достижения полной однородности весьма продуктивно механическое перемешивание, например, в ходе течения предраствора через узкие каналы.

Изменение морфологической картины по мере повышения температуры растворения активированного ПАН-МС в МГ-NMMO, т.е. формирование эмульсий раствора полимера в растворителе с ярко выраженной межфазной границей капель и наличием внутри капель кристаллического растворителя, является характерной особенностью процесса. По-видимому, наблюдаемые морфологические трансформации обусловлены перераспределением воды в системе,

приводящей к перекристаллизации МГ-NMMO с образованием более высокоплавкого NMMO. Этот процесс приводит к формированию градиентной по концентрации структуры полимерного раствора типа “капля в капле”, в целом, как варианта двойной эмульсии. Такое строение системы на стадии растворения происходит, вероятно, в результате энергетически сильного взаимодействия ионных сульфатных групп сополимера ПАН с электронодонорной группой N→O молекул NMMO, способствующего изменению состава кристаллогидрата NMMO.

Для установления истинной природы выявленных закономерностей и подтверждения высказанных предположений о характере взаимодействий сополимер–растворитель в исследуемых системах были проведены ИК-спектроскопические исследования.

ИК-спектры твердофазных систем ПАН-метилсульфонатный сомономер–NMMO

На рис. 3 представлен спектр ПАН-МС, где проявляются все полосы, характеризующие структуру ПАН, а также полоса 1727 см⁻¹ от карбонильных групп звеньев метилакрилата. Хорошо видны в спектре и полосы, квалифицирующие сульфогруппу: 1228 и 1040 см⁻¹, относящиеся к колебаниям связей S=O и S–O, 830 и 636 см⁻¹ соответственно. Несмотря на невысокое содер-

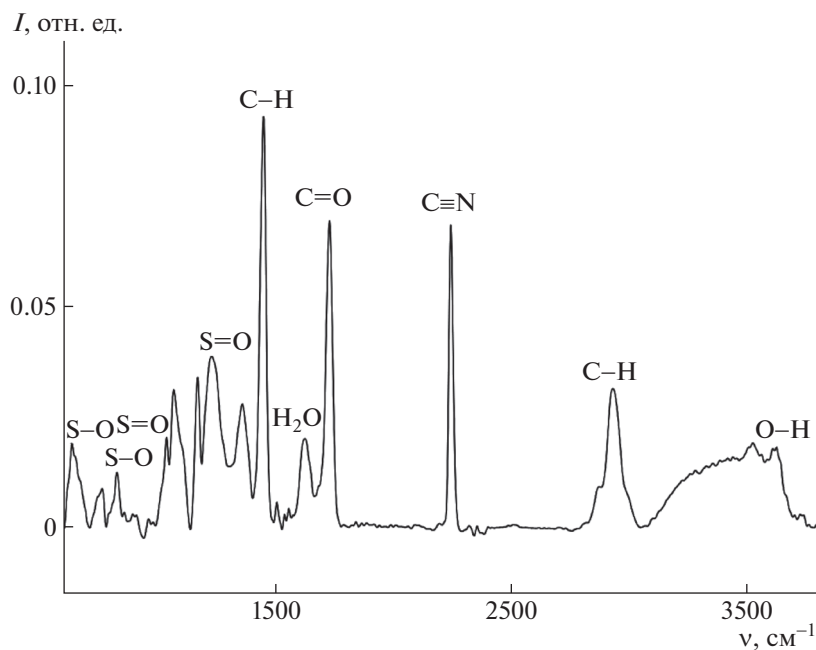


Рис. 3. ИК-спектр ПАН-МС.

жение сульфогрупп в составе полимера, эти полосы хорошо идентифицируются благодаря своей высокой интенсивности, поскольку они относятся к валентным и деформационным колебаниям полярных связей в составе сульфогрупп.

Присутствие ионных сульфогрупп в составе сополимера повышает его гидрофильность, и в спектре проявляются полосы, характерные для воды ($3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ — ν_{OH} и 1622 см^{-1} — δ_{HON}). Широкая полоса в области 3500 см^{-1} свидетельствуют о присутствии сильно связанных водородными связями молекул воды в ПАН-МС. Однако достаточно узкие полосы 3621 и 3610 см^{-1} и высокая интенсивность полосы деформационных колебаний молекул воды — 1622 см^{-1} указывают на присутствие слабо ассоциированных, т.е. практически свободных, молекул воды. Таким образом, благодаря ионной природе сульфогрупп и, соответственно, их высокой гигроскопичности, вокруг них формируется ансамбль из ассоциированных и свободных молекул воды.

Сравнение спектров разных гидратных форм NMMO: МГ-NMMO и высокоплавкого NMMO, использованных для растворения ПАН-МС, показано на рис. 4.

Различное количество воды в этих образцах NMMO приводит к существенным различиям их ИК-спектров. МГ-NMMO считается термодинамически равновесным кристаллогидратом NMMO, кристаллическая ячейка которого содержит одну молекулу кристаллизационной воды. Присутствие острой и достаточно интенсивной полосы

3020 см^{-1} в спектре МГ-NMMO является прямым указанием на кристаллогидратную форму этого соединения. Полоса от высокополярной связи $\text{N}\rightarrow\text{O}$ в спектре МГ-NMMO лежит при 994 см^{-1} .

Высокоплавкий NMMO представляет собой сесквигидрат, т.е. набор равновесных и неравновесных кристаллических форм с различным содержанием воды у атома кислорода связи $\text{N}\rightarrow\text{O}$. Наличие свободных реакционноспособных электронных пар на атоме кислорода обеспечивает большую по сравнению с моногидратом эффективность взаимодействия с протонами воды. В ИК-спектре это отражается длинноволновым сдвигом полосы от валентных колебаний связи $\text{N}\rightarrow\text{O}$ от 994 см^{-1} в спектре МГ-NMMO до 985 см^{-1} в спектре высокоплавкого NMMO. Значительные различия в спектрах двух гидратных форм NMMO можно видеть и в области поглощения связей групп CH_2 морфолинового кольца ($2980\text{--}2880\text{ см}^{-1}$ — валентные колебания ν_{CH} и $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ — деформационные колебания δ_{CH}), т.е. конформации морфолинового кольца в двух гидратных формах различны. Кроме того, следует отметить присутствие слабых полос в области 3328 и 3243 см^{-1} от менее ассоциированных связей OH в спектре МГ-NMMO и очень слабой полосы 3020 см^{-1} от сильно ассоциированной (кристаллизационной) воды в спектре NMMO. Следовательно, нельзя исключить присутствия моногидратной формы в высокоплавком NMMO и наоборот.

На рис. 5 сопоставлены спектры ПАН-МС и МГ-NMMO со спектрами их смесей — механиче-

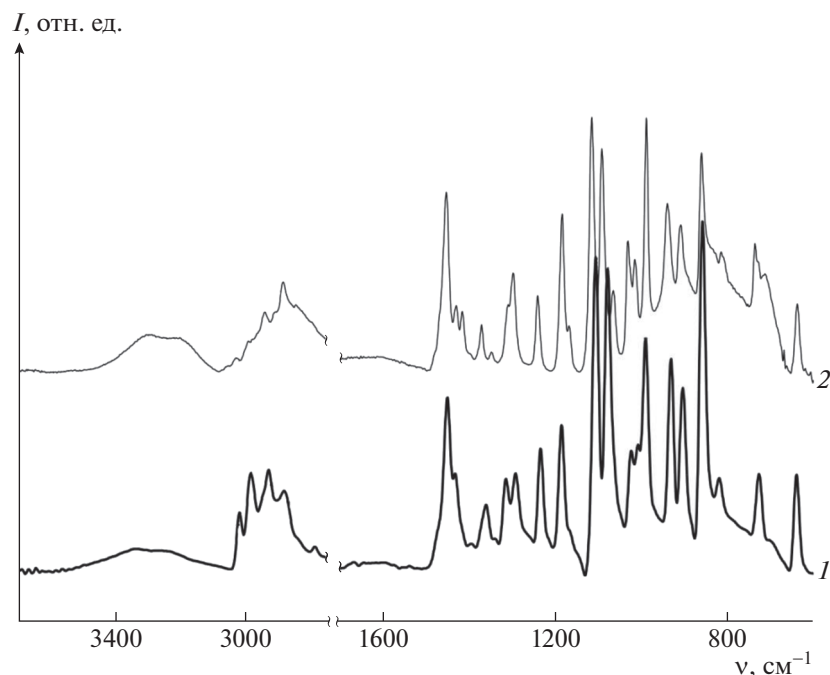


Рис. 4. ИК-спектры МГ-NMMO (1) и высокоплавкого NMMO (2).

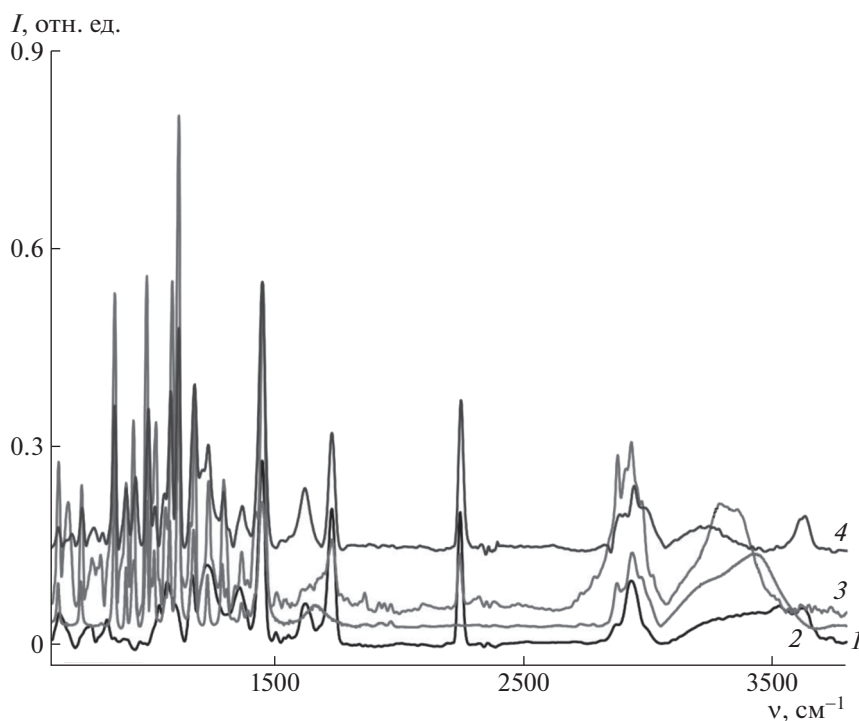


Рис. 5. ИК-спектры ПАН-МС (1), МГ-NMMO (2) и их твердофазных смесей, приготовленных механическим смешением (3) и активационной обработкой (4).

ской и активированной. Видно, что спектры ни одной из смесей не представляют собой суперпозицию спектров исходных компонентов.

В спектре механической смеси ПАН-МС—МГ-NMMO (спектр 3) полоса валентных колеба-

ний связей ОН более чем на 100 см^{-1} смещается в сторону длинных волн, но остается расщепленной. Это указывает на то, что гидроксильные группы в молекулах воды сильно ослабляются в результате водородного связывания. Тем не ме-

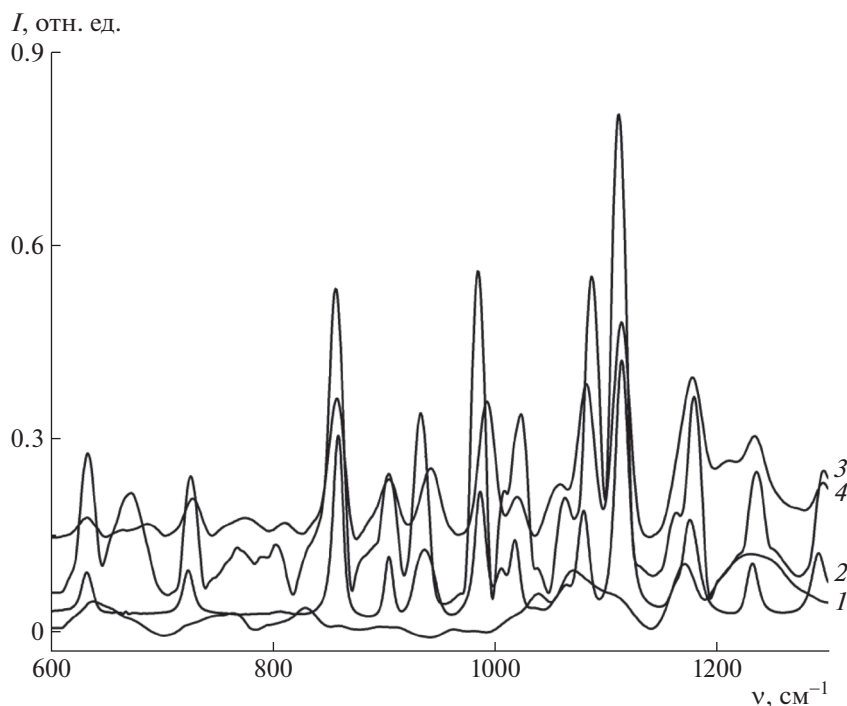


Рис. 6. ИК-спектры ПАН-МС (1), МГ-NMMO (2) и их твердофазных смесей, приготовленных механическим смешением (3) и активационной обработкой (4). Дана детализация в области поглощения связей $N \rightarrow O$ и $O=S-O$.

нее кристаллы МГ-NMMO сохраняются. В спектре активированной смеси расщепления полосы от групп OH уже не наблюдается и максимум поглощения фиксируется при 3225 см^{-1} . Кроме того, интегральная интенсивность широкой полосы 3225 см^{-1} в спектре активированной смеси значительно ниже, чем интенсивность расщепленной полосы 3320 см^{-1} в спектре механической смеси, что, возможно, обусловлено меньшим содержанием воды в активированной смеси по сравнению с механической.

Детализация спектров, изображенных на рис. 5, в области $600\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, позволяющая более наглядно проследить изменения как в положении максимумов, так и относительные интенсивности полос в спектрах смесей и исходных компонентов, представлена на рис. 6.

Наибольшие изменения наблюдаются в областях спектров, относящихся к ПАН-МС, в области поглощения связей сульфогруппы в составе ПАН и связи $N \rightarrow O$ в составе NMMO. Так, в области поглощения связей $S-O$ полоса 636 см^{-1} резко возрастает по интенсивности и смещается до 671 см^{-1} в спектре механической смеси, а в спектре активированной смеси в этой области прослеживаются две полосы — 677 и 688 см^{-1} достаточно низкой интенсивности. Вторая полоса от связей $S-O$ 830 см^{-1} в спектре исходного полимера смещается в сторону длинных волн в спектре меха-

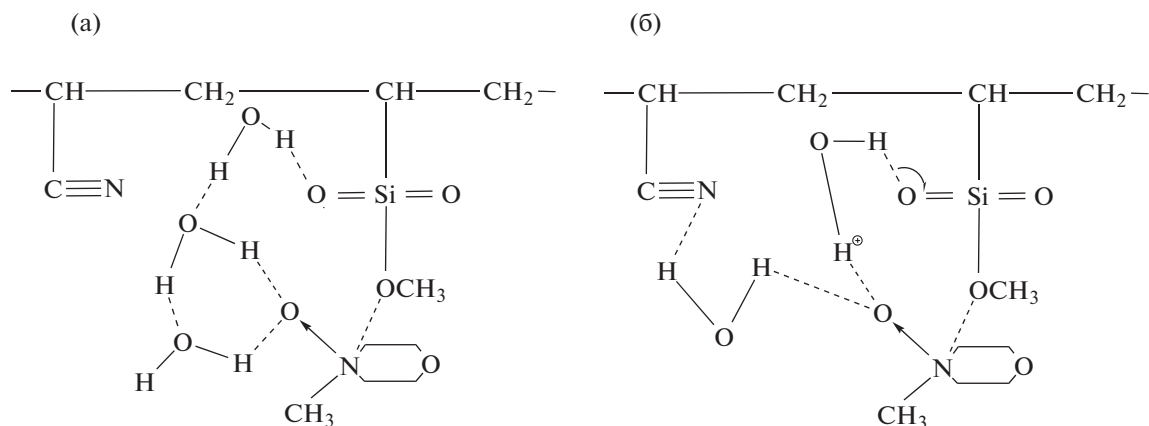
нической смеси до 802 см^{-1} , а в спектре активированной смеси до 810 см^{-1} . Такие изменения в области поглощения сульфогруппы иллюстрируют ее участие в ассоциации с NMMO и в механической смеси, и в активированной, при этом активация смеси приводит к изменениям как геометрических параметров (валентные углы $O-S-O$), так и распределения электронов в сульфогруппе.

Полосы в области $900\text{--}990\text{ см}^{-1}$ от связи $N \rightarrow O$ в NMMO также сильно растут по интенсивности в спектре механической смеси, а в спектре активированной смеси происходит падение интенсивности и смещение этих полос в коротковолновую область. В спектре, представленном на рис. 5, можно видеть, что полоса от нитрильной группы (2244 см^{-1}), а также ее интенсивность, резко меняются в спектрах механической и активированной смеси: в спектре механической смеси относительная интенсивность полосы 2244 см^{-1} значительно уменьшается по сравнению со спектром ПАН-МС, а в спектре активированной смеси, напротив, растет по интенсивности.

Все изменения в спектрах механической и активированной смесей ПАН-МС с МГ-NMMO позволяют заключить, что при механическом смешении полярные связи $N \rightarrow O$ в молекуле МГ-NMMO координируются с сульфогруппами в составе ПАН-МС. При этом молекулы воды в координационных сферах МГ-NMMO и ПАН-МС

создают единую систему водородных связей между сульфогруппами полимера и группами $N \rightarrow O$ моногидрата NMMO. При активации смеси взаимодействие между сульфогруппами полимера и связью $N \rightarrow O$ МГ-NMMO ослабляется, меняются геометрические параметры сульфогрупп, при этом МГ-NMMO трансформируется в более

высокоплавкую кристаллогидратную форму, частично теряя воду, а нитрильная группа значительно поляризуется за счет ассоциации через молекулу воды со связью $N \rightarrow O$. Представлено схематическое изображение, иллюстрирующее взаимодействия в системе ПАН-NMMO в механических (а) и активированных смесях (б):



Перераспределение водородных связей в активированной системе ПАН-МС-МГ-NMMO с потерей кристаллизационной воды молекулами МГ-NMMO неизбежно должно привести к возрастанию температуры плавления NMMO и растворения ПАН-МС в NMMO соответственно. Приведенная на рис. 1 кривая растворимости активированной системы ПАН-МС-МГ-NMMO (кривая 2) служит тому подтверждением. Так, при 5%-ном содержании полимера температура растворения возрастает на 20°C. Отсюда понятны и рассмотренные выше морфологические особенности фазовых превращений активированной твердофазной системы ПАН-МС-МГ-NMMO при нагревании и переходе в вязкотекучее состояние.

Сравнение спектров ПАН-МС и высокоплавкого NMMO со спектрами их механической и активированной смесей представлено на рис. 7.

В спектре механической смеси ПАН-МС-NMMO заметны все спектральные признаки проявления миграции воды, которые были отмечены для активированной смеси ПАН-МС-МГ-NMMO (см. рис. 5, спектр 4), т.е. кристаллизационная вода молекул NMMO в образующемся комплексе смещена к кислороду связи $S=O$. В спектре активированной смеси полосы нитрильных групп становятся очень интенсивными, а полосы сульфогрупп еще более сдвинуты по сравнению со спектром аналогичной смеси с моногидратом, т.е. нековалентное связывание NMMO с полимером через молекулы воды в этом случае проявляется еще сильнее.

Высокая степень взаимодействий высокоплярных компонентов системы объясняет особенности процесса растворения ПАН-МС в NMMO. Как было рассмотрено выше, потеря кристаллизационной воды молекулами NMMO в формирующихся комплексах, казалось бы, должна повысить (как и в случае активированной смеси ПАН-МС-МГ-NMMO) температуру плавления-растворения системы, но можно видеть либо ее постоянство при механическом смешении, либо понижение при активации.

Факт депрессии температуры плавления и растворения в системе МГ-NMMO — целлюлоза известен [38, 39]. Так, увеличение содержания целлюлозы с 5 до 13% в МГ-NMMO снижает температуру плавления системы на 2–6°C. В наших ранних исследованиях [40], посвященных изучению механизма твердофазного взаимодействия в системе целлюлоза-NMMO, депрессия температуры плавления-растворения проявляется еще сильнее. Было показано, что активированные смеси на основе NMMO с температурой плавления 150 и 170°C, содержащие 30% целлюлозы, плавятся с образованием растворов при 130°C, т.е. температурная депрессия составляет 20 и 40°C соответственно. Проведение комплекса физико-химических и термических исследований систем позволило установить, что столь резкое снижение температуры плавления обусловлено сильным электронно-донорно-акцепторным взаимодействием целлюлозы и растворителя в процессе твердофазной механохимической активации.

Наличие сульфогрупп ионной природы в макромолекулах сополимера ПАН-МС, вероятно,

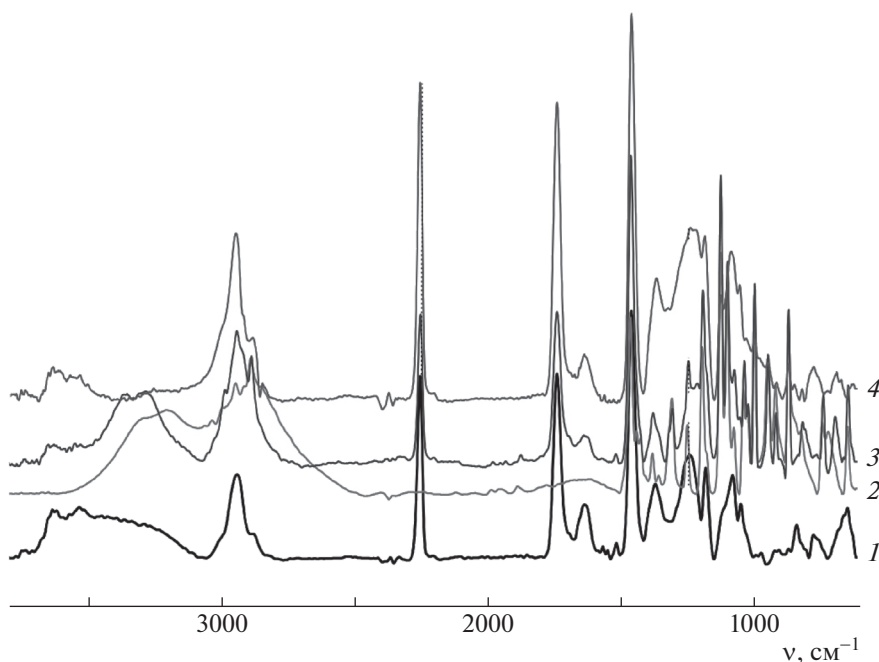


Рис. 7. ИК-спектры ПАН-МС (1), NMMO (2), механической смеси ПАН-МС–NMMO (3), и активированной смеси ПАН-МС–NMMO (4).

приводит при активации к еще более сильному взаимодействию ПАН-МС с электродонорными молекулами растворителя. Разная реакционная активность двух образующихся в результате реакции твердофазного комплексообразования с сульфогруппами сополимера ПАН обезвоженных гидратных форм NMMO (молекулы МГ-NMMO, теряя воду, становятся более высокоплавкими, а молекулы NMMO — практически безводными) и определяет различный характер процессов растворения этих систем. При этом в случае МГ-NMMO миграция воды происходит не в непрерывной системе, а в капле эмульсии раствора, что влечет формирование в ней фазы высокоплавкого NMMO, и, соответственно, увеличение температуры растворения.

Представленные данные о растворимости и морфологических особенностях твердофазной системы в ходе образования раствора в различных гидратах NMMO позволяют сделать вывод о том, что наиболее перспективными для получения прядильных растворов и формования на их основе композиционных волокон являются активированные смеси сополимера ПАН-МС в высокоплавком NMMO, которые дают возможность осуществить растворение при более низкой температуре и получить более концентрированные растворы.

Комплекс проведенных исследований процесса растворения сополимера ПАН-МС, в различных кристаллогидратах NMMO позволил выявить следующие закономерности:

— N-метилморфолин-N-оксид является высокоэффективным прямым растворителем, способным при применении способа твердофазного растворения переводить в раствор до 50% сополимера ПАН-МС.

— Кривые растворимости сополимера ПАН в различных кристаллогидратах NMMO с разной предысторией приготовления твердофазных растворов имеют специфический характер, обусловленный сильным взаимодействием функциональных групп полимера и растворителя.

— Морфологические превращения, происходящие в процессе растворения и перехода в текущее состояние твердофазных растворов, определяются кристаллогидратной формой NMMO.

— ИК-спектроскопические исследования позволили установить механизмы взаимодействия сополимера ПАН-МС с различными гидратами NMMO, реализующиеся как при механическом смешении, так и в результате твердофазной активации в условиях воздействия сдвиговых деформаций.

Предположительная структура комплексов полимер–растворитель проиллюстрирована схематически.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-30108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Mironova M.I., Ozerin A.N., Kurkin T.S., Berkovich A.K., Frenkin E.I., Malkin A.Ya. // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. № 4. P. 1099.
2. Makarov I.S., Golova L.K., Vinogradov M.I., Chernenko D.N., Kulichikhin V.G. // IOP Conf. Ser. Earth and Environmental Science. 2019. V. 316. № 1. P. 012032.
3. Eslami Farsani R., Shokuhfar A., Sedghi A. // Fibre Chem. 2006. V. 38. P. 383.
4. Konkin A.A., Azarova M.T., Volkova N.S., Levit R.M., Sergeev V.P. // Fibre Chem. 1978. V. 9. P. 298.
5. Budnitskii G.A., Matveev V.S., Kazakov M.E. // Fibre Chem. 1994. V. 25. P. 360.
6. Spörl J.M., Ota A., Son S., Massone K., Hermanutz F., Buchmeiser M.R. // Mater. Today Commun. 2016. V. 7. P. 1.
7. Сазанов Ю.Н. // Вестн. Тверского гос. ун-та. Сер. Химия. 2017. № 2. С. 96.
8. Mainka H., Hilfert L., Busse S., Edelmann F., Haak E., Herrmann A.S. // J. Mater. Res. Technol. 2015. V. 4. № 4. P. 377.
9. Мухамедзянов А.Т., Мухамедзянова А.А., Гимаев Р.Н., Галиахметов Р.Н. // Вестн. Башкирского ун-та. 2015. Т. 20. № 4. С. 1218.
10. Konkin A.A. Carbon and Other Heat-Resistant Fibrous Materials. M.: Khimiya, 1974. P. 148.
11. Serkov A.T., Radishevskii M.B. // Fibre Chem. 2008. V. 40. P. 24.
12. Kibayashi M., Seike S., Pragner L.A. Pat. 20130253096A1 USA. 2011.
13. Higuchi T., Sakaguchi M. Pat. 3093380A1 EP. 2014.
14. Подкопаев С.А., Тюменцев В.А. Пат. 2330906 Россия. 2007.
15. Grishin D.F., Grishin I.D. // Fibre Chem. 2019. V. 50. P. 514.
16. Бадашшина Э.Р., Грищук А.А., Тарасов А.Е., Эстрин Я.И., Алдошин С.М. Пат. 2565767 Россия. 2014.
17. Гришин И.Д., Курочкина Д.Ю., Гришин Д.Ф. Пат. 2627264 Россия. 2016.
18. Фитцер Э., Фрос В. // Хим. волокна. 1992. № 2. С. 14.
19. Zhidkova O.V., Andreeva I.N., Radishevskii M.B., Serkov A.T., Kalashnik A.T., Chichinova N.V. // Fibre Chem. 1994. V. 25. P. 368.
20. Chernikova E.V., Toms R.V., Prokopov N.I., Duflet V.R., Plutalova A.V., Legkov S.A., Gomzyak V.I. // Polymer Science B. 2017. V. 59. P. 28.
21. Jiang H., Pan D., Zhou M. // Global J. Eng. Sci. Res. Management. 2015. V. 2. № 8. P. 9.
22. Gupta A., Singhal R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 11. P. 2243.
23. Hattori M., Yamazaki H., Saito M., Hisatani K., Okajima K. // Polym. J. 1996. № 28. P. 594.
24. Iovleva M.M., Smirnova V.N., Budnitskii G.A. // Fibre Chem. 2001. V. 33. № 4. P. 262.
25. Makarov I.S., Golova L.K., Kuznetsova L.K., Ребров А.В., Беркович А.К., Скворцов И.Ю., Куличихин В.Г. // Russ. J. General Chem. 2017. V. 87. № 6. P. 1351.
26. Johnson D.L. Pat. 3447939 USA. 1969.
27. Golova L.K. // Fibre Chem. 1996. V. 28. № 1. P. 5.
28. Голова Л.К. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 1. С. 49.
29. Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983. С. 296.
30. Makarov I.S., Golova L.K., Vinogradov M.I., Mironova M.V., Levin I.S., Bondarenko G.N., Shandryuk G.A., Arkharova N.A., Kulichikhin V.G. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 5. P. 598.
31. Golova L.K., Makarov I.S., Matukhina E.V., Kuptsov S.A., Shambilova G.K., Kulichikhin V.G. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 6. P. 665.
32. Golova L.K., Makarov I.S., Plotnikova E.P., Shambilova G.Sh., Tereshin A.K., Kulichikhin V.G. // Polymer Science A. 2009. V. 51. № 3. P. 283.
33. Morgenstern B., Leillinger O., Maron R. // Die Angewandte Makromol. Chem. 1996. V. 243. № 4251. P. 129.
34. Макаров И.С., Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Шляхтин А.В., Нифантьев И.Э., Куличихин В.Г. Пат. 2541473 Россия. 2014.
35. Kulichikhin V., Golova L., Makarov I., Bondarenko G., Makarova V., Ilyin S., Skvortsov I., Berkovich A. // Eur. Polym. J. 2017. V. 92. P. 326.
36. Городнякова И.С., Щербина Л.А., Устинов К.Ю. // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т. 3. № 4. С. 37.
37. Голова Л.К., Романов В.В., Лунина О.Б., Платонов В.А., Папков С.П., Хорозова О.Д., Яшкин В.В., Белашева Т.П., Сокира А.Н. Пат. 1645308 Россия. 1991.
38. Chanzy H., Peguy A. // Polym. Sci., Polym. Phys. 1980. V. 18. № 5. P. 1137.
39. Иовлева М.М., Смирнова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. V. 25. № 4. С. 749.
40. Голова Л.К., Бородин О.Е., Лунина О.Б., Зенков И.Д., Андреева И.Н. // Физико-химические основы получения гидратцеллюлозных волокон нетрадиционными способами / Под ред. С.П. Папкина, И.П. Бакшеева. Мытищи: ВНИИВпроект, 1989. С. 113.