

УДК 541.64:532.77

ВЗАИМОСВЯЗЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В СМЕШАННЫХ СИСТЕМАХ ПОВЕРХНОСТЬНО- АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО-ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

© 1994 г. В. Ким, К. И. Киенская, А. В. Баженов, Ю. Г. Фролов

Московский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл., 9

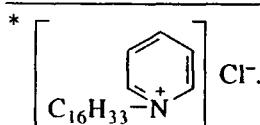
Поступила в редакцию 10.04.93 г.

Изучено влияние неорганических электролитов и катионных ПАВ различного состава на гидродинамические характеристики ПАН в среде ДМФА. Методом скоростной седиментации показано, что в присутствии добавок происходит сжатие макромолекулярных клубков. Найденная корреляция между структурными характеристиками макромолекул в растворе и в твердой фазе позволяет регулировать вязкоупругие свойства и текстуру пленок поликарбонитрила при помощи ПАВ.

Надмолекулярная структура (НМС) полимеров существенно зависит от добавок низкомолекулярных соединений [1, 2]. Изменение сольватации полимерных цепей в растворе из-за связывания вводимого компонента с макромолекулами [3] приводит к изменению интенсивности сил межмолекулярного взаимодействия, размеров и характера распределения областей упорядоченности в полимере [4]. Механизм действия низкомолекулярного вещества определяется также селективностью его адсорбции на границе между аморфными и кристаллическими участками полимера [5]. В последнем случае важное значение приобретают поверхностно-активные свойства вводимых добавок. Данные о влиянии ПАВ

Коллоидные характеристики ПАВ формулы
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}-\text{COOK}$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_2\text{COOX}$

X	ККМ × 10 ³ , моль/л (в среде ДМФА)	-ΔG, кДж/моль
Цетилпиридинийхлорид (ЦПХ)*	0.015	27.5
-(CH ₂ CH ₂ O) ₄ H	0.10	22.8
-(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H	0.91	17.3
-CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH	1.10	16.9
-CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	5.50	12.9
-(CH ₂ OH) ₃ CH ₂ OH	4.5	13.4



на НМС немногочисленны и отрывочные [6]. Вместе с тем эти сведения необходимы при разработке методов получения волокон с регулируемыми физико-механическими характеристиками.

Цель настоящей работы – установление закономерностей влияния ПАВ и неорганических электролитов на структурообразование поликарбонитрила в ДМФА, выявление взаимосвязи между конформацией макромолекул в жидкой фазе и текстурой полимерной пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликарбонитрил получен сусpenзионной полимеризацией и содержал в качестве сомономеров метилакрилат (1.2 мас. %) и итаконовую кислоту (5.8 мас. %). Образцы полимера имели молекулярную массу от 12×10^4 до 2×10^6 . Молекулярно-массовые характеристики ПАН находили по данным капиллярной вискозиметрии [7], ГПХ, аналитического ультрацентрифугирования [8] и малоуглового рассеяния света [9]. В работе использовали катионные ПАВ (таблица) с квалификацией х. ч. (сукцинол – техн.), представляющие собой порошкообразные или жидкые соединения, хорошо растворимые в ДМФА.

Определение констант седиментации проводили методом скоростной седиментации [8] на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180 с использованием двухсекторной кюветы. Измерения проводили с помощью теневой оптики при скорости вращения ротора 60000 об/мин и температуре 298 К.

Влияние ЦПХ на текстуру пленок ПАН изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы пленок полимера готовили медленным испарением растворителя (при пони-

женном давлении и температуре 323 К из смешанных растворов ЦПХ + ПАН + ДМФА.

Вязкоупругие свойства полимерных пленок исследовали в динамических условиях методом реоспектрометрии [10, 11], основанной на анализе частот и фазы колебаний системы, находящейся под действием внешнего осциллирующего поля. Измерения проводили в рабочем интервале частот 50 - 300 Гц и температуре 293 К. Пленочные образцы готовили по методике, аналогично описанной выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов ПАН. Характерно, что при разбавлении растворов ПАН наблюдается резкий рост приведенной вязкости. Указанный эффект значительно уменьшается в присутствии электролитов, таких как бромид лития. Это свидетельствует о том, что концентрационные эффекты вязкости связаны с "полиэлектролитным набуханием" [12], обусловленным ионизацией карбоксильных групп сомономеров [13].

Показано, что в определенном интервале концентраций ПАН полученные результаты хорошо описываются уравнением вида

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + bc.$$

Установлено, что в присутствии органических или неорганических электролитов уменьшается характеристическая вязкость и соответственно гидродинамический объем макромолекул.

Влияние ПАВ на гидродинамический объем макромолекул и параметры межмолекулярных взаимодействий зависит от их ассоциативного состояния (мицеллообразования) в жидкой фазе. Характерно, что в водных растворах мицеллообразование наблюдается в узком интервале концентрации ПАВ, который соотносится с ККМ. Сведения же о мицеллообразовании ПАВ в среде ДМФА практически отсутствуют [14]. Установлено, что на концентрационных зависимостях электропроводности и плотности растворов исследуемых ПАВ в ДМФА наблюдается излом, отнесенный к критической концентрации мицеллообразования (таблица).

Интересно отметить, что вязкость смешанных растворов ПАН + ЦПХ увеличивается с повышением концентрации ПАВ. Это может быть обусловлено связыванием катионного ЦПХ с карбоксильными группами полимера, приводящим к лиофобизации отдельных сегментов макромолекулярной цепи [15]. Агрегация полимерных клубков вызывает понижение свободной поверхностной энергии системы и обуславливает рост вязкости смешанного раствора [16]. При повышении концентрации ПАВ выше ККМ его

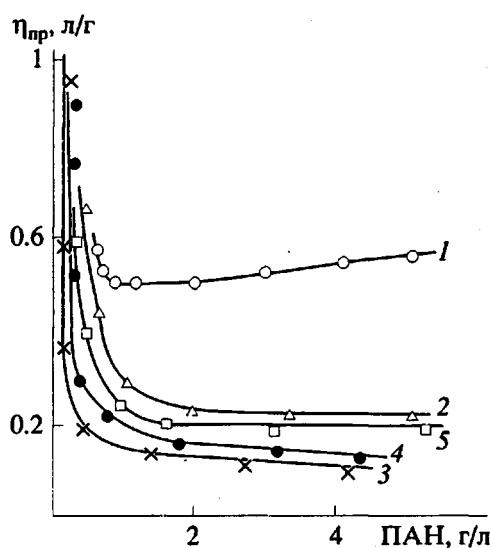


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов ПАН в присутствии солей и ПАВ: 1 - без добавок; 2 - ZnCl_2 , 0.75 мас. %; 3 - ЦПХ, 1.5 моль/л; 4 - ЦПХ (15 моль/л) + LiBr (0.05 моль/л); 5 - ZnCl_2 , 0.25 мас. %.

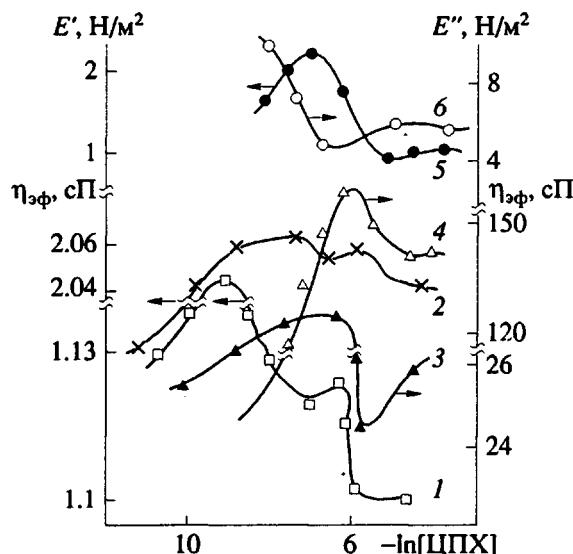


Рис. 2. Влияние ЦПХ на эффективную вязкость (1-4), модули упругости (5) и эластичности (6) смешанных систем ПАВ + ПАН. Концентрация полимера в растворе 0.25 (1); 2.0 (2); 4.0 (3) и 8.0 (4).

адсорбция на гидрофобизированных участках полимерной цепи с образованием "поверхностных мицелл" [17] вызывает дезагрегацию в системе с соответствующим понижением вязкости. Наиболее существенное понижение вязкости смешанного раствора ЦПХ + ПАН (рис. 2) происходит при концентрациях c_2 , превышающих ККМ на 2 порядка. Именно при концентрации c_2 наблюда-

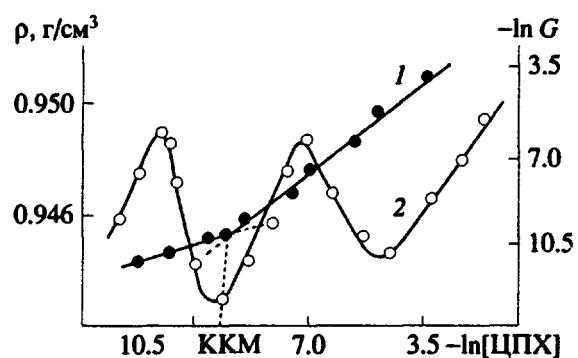


Рис. 3. Определение ККМ и c_2 по концентрационным зависимостям проводимости (1) и плотности (2) растворов ЦПХ в ДМФА.

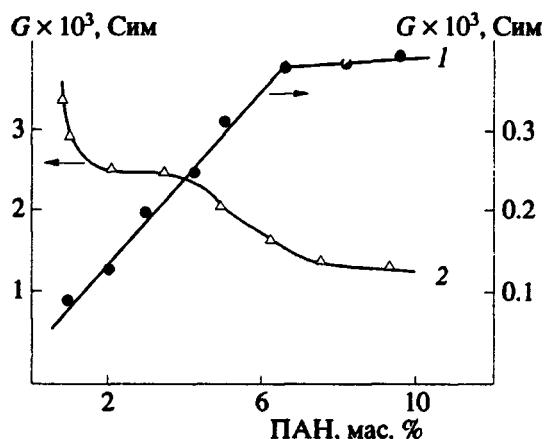


Рис. 4. Зависимости проводимости растворов ПАН (1) и ЦПХ + ПАН (2) от концентрации полимера. [ЦПХ] = 0.03 моль/л.

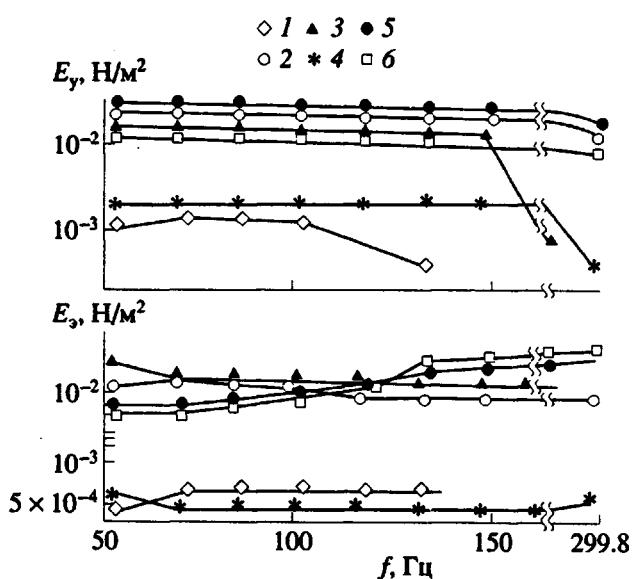


Рис. 5. Частотные зависимости E_y и E_z для образцов ПАН с $M \times 10^{-4} = 20$ (1), 28 (2), 60 (3), 80 (4), 120 (5) и 200 (6).

ется второй структурный переход (рис. 3) в диметилформамидном растворе ЦПХ. По-видимому, изменение ассоциативного состояния ЦПХ в жидкой фазе (форма и размер мицелл) влияет на конформации макромолекул и структурообразование полимера в ДМФА. Именно при $[\text{ЦПХ}] = c_2$ найденные значения константы седиментации (и соответственно гидродинамический радиус) проходят через минимум. Таким образом, имеется корреляция между структурными переходами в системе ЦПХ + ДМФА и гидродинамическими характеристиками макромолекул в смешанном растворе ЦПХ + ПАН.

Изучение электропроводности в системе ЦПХ + ПАН + ДМФА дает более полную информацию о протекающих процессах. В отсутствие ПАВ с ростом концентрации полимера происходит симбиотное увеличение вязкости и электропроводности раствора G (рис. 4) вследствие агрегации макромолекул и формирования трехмерной полимерной сетки [18]. С возникновением структурной сетки ($c_{\text{пол}} > 7$ мас. %) G становится концентрационно инвариантной. При увеличении концентрации ПАН (при $[\text{ЦПХ}] = \text{const}$) наблюдается тенденция понижения G от значения проводимости раствора ЦПХ к проводимости раствора полимера. Наиболее резкое уменьшение проводимости наблюдается при низких концентрациях полимера, что обусловлено связыванием ЦПХ молекулами ПАН. Дальнейшее повышение концентрации ПАН приводит к монотонному уменьшению проводимости, причем после возникновения полимерной сетки в растворе G практически становится неизменной. Температурные зависимости проводимости для растворов ПАН хорошо описываются уравнением Аррениуса. При низких концентрациях ПАН (<4 мас. %) активационные параметры проводимости равны 7.5 - 9.7 кДж/моль, тогда как при повышенных концентрациях полимера из-за структурообразования ПАН энергия активации проводимости увеличивается до 12.1 кДж/моль. При введении в раствор полимера ЦПХ активационные параметры проводимости уменьшаются, что находится в хорошем согласии с данными об уменьшении гидродинамического радиуса и увеличении коэффициента диффузии полимерного клубка.

Процессы, протекающие в растворе, связаны со свойствами получаемых из него полимерных пленок. На рис. 5 представлены частотные зависимости модулей упругости (E_y) и эластичности (E_z) [10, 11] для образцов ПАН с различной молекулярной массой. Как видно, при низких частотах зависимости E_f имеют линейный вид для всех изученных образцов. При повышенных частотах наблюдается заметное уменьшение модуля упругости, причем чем выше молекулярная масса полимера, тем выше частота (нагрузка), при которой происходит уменьшение E . При этом модуль эластичности практически не зависит от

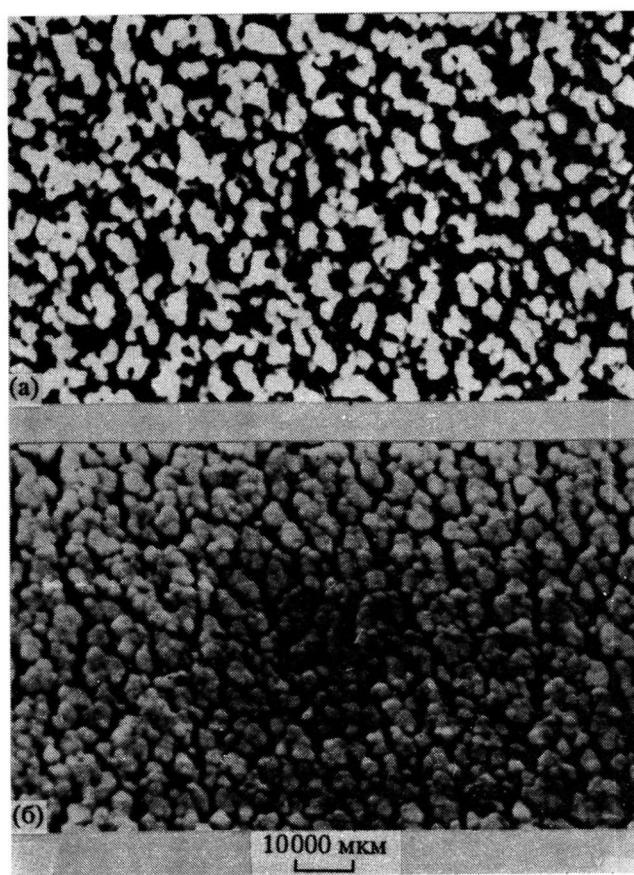


Рис. 6. Текстура пленок ПАН: а – без ПАВ, б – 1.2 мас. % ПАВ.

скорости деформации. В присутствии ПАВ наблюдается уменьшение E_y и E_s . Интересно отметить, что зависимость E –[ЦПХ] проходит через минимум. Концентрация ЦПХ в растворе ПАН при получении пленок полимера близка к c_2 .

Электронно-микроскопические исследования пленок ПАН (рис. 6) свидетельствуют о том, что в присутствии ПАВ происходит рост упорядоченности текстуры поверхности. Это наиболее заметно при $[ЦПХ] = c_2$ (в исходном растворе).

Таким образом, наблюдается определенная связь между структурным переходом в растворе ЦПХ (рис. 1), вязкостными свойствами смешан-

ного раствора ЦПХ + ПАН, реологическими характеристиками и текстурой (рис. 2 и 6) полученных из этих растворов пленок ПАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А., Андрианова Г.П. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 183. № 3. С. 587.
2. Каргин В.А., Козлов П.В., Асимова Р.М., Ананьев Л.И. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. № 2. С. 357.
3. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974.
4. Geil Ph. H. Polymer Single Crystals. New York: Interscience, 1966.
5. Каргин В.А., Гатовская Т.В. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 8. С. 1852.
6. Нур А.С., Ким В., Фролов Ю.Г. М., 1990. 15 с. – Деп. в ВИНИТИ 19.09.90. № 5080.
7. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. Воюцкого С.С., Панич Р.М. М.: Химия, 1974.
8. Меньшов В.М., Киселева Л.А., Тимофеева Г.И., Осипов С.А. // Аналитическое ультрацентрифугирование в химии и биологии. Душанбе: Дониш, 1987.
9. Эскин В.Е. Рассеяние света полимерами. М.: Наука, 1968.
10. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Бабич В.Ф. // Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975.
11. Middleman S. The Flow of High Polymers. New York: Interscience, 1968.
12. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. М.: Иностр. лит., 1955. Т. 1.
13. Барабанов В.П., Крупин С.В. Водорастворимые полимеры и их применение. Казань: Казанский химико-технологический ин-т, 1984.
14. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. Л.: Химия, 1981.
15. Бекетров Е.А., Легкунец П.Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука, 1983.
16. Vold R., Vold M. Colloid and Interface Chemistry. London: Addison-Wesley, 1983.
17. Капиллярная химия / Под ред. Тамару М. М.: Мир, 1982.
18. Eicke H.F., Quellet Ch., Gu Xu // Colloid and Surfaces. 1989. V. 36. P. 97.

The Interplay between Hydrodynamic and Structural Characteristics in Surfactant–Polyacrylonitrile Systems

V. Kim, K. I. Kienskaya, A. V. Bazhenov, and Yu. G. Frolov

Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract – The effects of inorganic electrolytes and different cationic surfactants on hydrodynamic characteristics of polyacrylonitrile in DMF were studied. Using velocity sedimentation, it was demonstrated that the additives cause contraction of the macromolecular coil. The correlation between structural characteristics of the macromolecules in solution and in the solid phase was established. This makes it possible to control the viscoelastic properties and texture of polyacrylonitrile films by using surfactants.