

УДК 541.64:532.73

## КИНЕТИКА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ-ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ<sup>1</sup>

© 1998 г. В. И. Герасимов\*, Л. А. Казарин\*, А. В. Гопоненко\*, А. А. Миронова\*,  
В. И. Луховицкий\*\*, В. В. Поликарпов\*\*

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

\*\* Государственный научный центр Российской Федерации

"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова". Обнинский филиал  
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 20.02.97 г.

Принята в печать 19.08.97 г.

Для системы высокомолекулярный полиакрилонитрил ( $M_{\eta} = 2.5 \times 10^6$ )–пропиленкарбонат исследованы кинетические особенности фазовых превращений, вызывающих образование термообратимых гелей. Определен временной масштаб изотермического и неизотермического формирования и плавления гелей. Показано влияние температурно-временной предыстории гелей на характер их плавления для систем с содержанием 1.0; 2.5 и 5.0 мас. % ПАН. Оценены средние размеры пор в гелях, полученных в различных условиях.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что ПАН не образует расплавов из-за процессов циклизации и сшивания, активно протекающих при температурах, близких к температуре плавления кристаллитов гомополимера. В связи с этим определенный интерес представляют системы, в которых возможна кристаллизация ПАН. К таким системам относятся растворы ПАН в пропиленкарбонате, приготовленные при температурах выше 130–135°C. При малых концентрациях полимера из таких растворов удается получить при охлаждении монокристаллы со складчатой конформацией макромолекул [1–3]. При более высоких концентрациях, диапазон которых зависит от ММ полимера, растворы при охлаждении переходят в термообратимые гели [1–3].

Рентгено- и термографические исследования процесса гелеобразования в системе ПАН–пропиленкарбонат, систематически выполненные в работах [4–8], позволили установить, что в этом случае образование геля вызывается появлением кристаллитов, играющих роль узлов трехмерной физической сетки. По классификации Папкова подобные гели относятся к типу 1В [9].

Интересной и важной особенностью кристаллизации ПАН из растворов в пропиленкарбонате является двухступенчатый характер этого фазового перехода [7]. На первом этапе при формиро-

вании геля происходит совместная кристаллизация полимера и растворителя с образованием кристаллосольвата [10]. На втором этапе при удалении растворителя и при переходе геля в ксерогель наблюдается еще один фазовый переход кристаллосольват–криSTALL [6, 7]. В результате образуется хорошо известная кристаллическая структура ПАН [2, 11–14].

Несмотря на то, что для системы ПАН–пропиленкарбонат механизму формирования гелей и структуре узлов посвящено достаточно большое количество работ, в литературе отсутствуют данные о кинетических особенностях соответствующих фазовых переходов, которые существенно влияют на морфологию гелей и их макропропиленкарбонатным полимерам, для которых переход к равновесию происходит за времена, значительно превышающие времена наблюдений [15]. В настоящей работе предпринята попытка оценить временной масштаб фазовых превращений в гелеобразующей системе ПАН–пропиленкарбонат для определения взаимосвязи между условиями получения образцов, с одной стороны, и их структурой, морфологией и свойствами – с другой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили с наиболее интересным с практической точки зрения высокомолекулярным ПАН. Полимер с молекулярной массой  $M_{\eta} = 2.5 \times 10^6$  специально синтезировали в Государственном научном центре Российской Федерации

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33815).

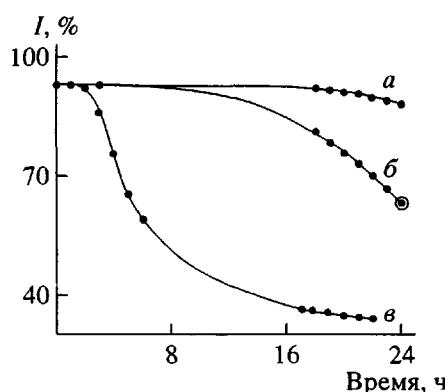


Рис. 1. Изменение во времени величины пропускания  $I$  быстро охлажденной от 140 до 20°C системы ПАН–пропиленкарбонат при постоянной температуре 20°C. [ПАН] = 1.0 (а), 2.5 (б) и 5.0 мас. % (в). Кружком отмечены условия получения образца 1, для которого измерена пористость.

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова” (Обнинский филиал) методом радиационной эмульсионной полимеризации с использованием подходов, развитых в работах [16, 17].

В качестве растворителя использовали пропиленкарбонат квалификации х. ч., плотность  $\rho = 1.19 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $T_{\text{кип}} = 240^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{кр}} = -55^\circ\text{C}$ . Растворитель подвергали вакуумной перегонке при 160°C.

Для улучшения растворимости полимер перед растворением в течение 12 ч сушили в вакууме при 30–40°C, после чего просеивали для отбора частиц размером до 15–20 мкм. Согласно работе [18], использование мелких частиц способствует растворимости высокомолекулярного ПАН. Растворение проводили в два этапа [15]. Сначала отсеванный полимер набухал в заданном количестве растворителя при комнатной температуре в течение 12 ч, а затем при взвалтывании его нагревали в термостате до 140–145°C. В результате получали прозрачную однородную на глаз жидкость.

Установили, что предельно низкая концентрация гелеобразования при комнатной температуре в течение 12 ч составляет 0.6–0.7 мас. % (при этих условиях формируется не вытекающий из перевернутой пробирки гель). В работе исследовали заведомо гелеобразующие системы с концентрацией полимера 1.0; 2.5 и 5.0 мас. %.

Процесс фазового разделения в исследуемых системах регистрировали по изменению пропускания света  $I$  – отношению интенсивности пучка, прошедшего через раствор  $I_p$ , к интенсивности первичного пучка  $I_0$  (в процентах). В нашей работе пропускания измеряли с помощью УФ-спектрометра “Specord M-40” с температурной приставкой

как в изотермическом режиме, так и в режиме нагрева со скоростью 4–5 град/мин или в режиме охлаждения образцов со скоростью 3–4 град/мин. Рабочая длина волны была выбрана равной  $\lambda = 700 \text{ нм}$  вдали от интенсивных полос поглощения ПАН и пропиленкарбоната.

Для исследованных систем в работе было показано, что регистрируемое уменьшение пропускания системы сопровождается образованием геля. Причем уменьшение пропускания соответствует росту степени перехода жидкость–гель, а увеличение – частичному плавлению геля. По этой причине при обсуждении результатов будут использованы термины как “пропускание”, так и “гелеобразование”.

Морфологию образующихся при различных режимах гелей оценивали по уравнению Пуазейля, используя данные о среднем радиусе эквивалентных пор, определяемом методом продавливания жидкостей [19]. Исследуемые образцы отмывали от растворителя этанолом, служившим также рабочей жидкостью.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании структуры и свойств гелей, особенно гелей, образованных полимерами с высокой ММ, для которых времена достижения термодинамического равновесия существенно превышают времена наблюдения, необходимо знать температурно-временную предысторию данного геля. В настоящей работе за начальное состояние была выбрана система ПАН–пропиленкарбонат, находящаяся при температуре 140–145°C. Было установлено, что в этих условиях в течение 15–20 мин исчезает заметная структурная память растворимых образцов.

Для исследования кинетики плавления образцы гелей с различной концентрацией полимера готовили путем быстрого охлаждения начальной системы от 140°C до комнатной температуры и выдерживания в течение 24 ч. Временная зависимость пропускания, определяемого происходящим при этом фазовым разделением, представлена на рис. 1.

Изотермы, приведенные на рис. 1, показывают, что глубина фазового разделения при комнатной температуре за 24 ч сильно зависит от концентрации полимера. Если для 1%-ного раствора процесс только начинается, то для 5%-ного он в основном прошел. С другой стороны, скорость перехода жидкость–гель, определяемая по наклону касательной к изотерме в точке, соответствующей обработке в течение 24 ч, максимальна для 2.5%-ного раствора.

Поскольку в литературе отсутствовали данные о временных масштабах фазовых переходов

в системах с низкой концентрацией ПАН сверхвысокой ММ в пропиленкарбонате, в качестве первого приближения для исследований применяли гели с разной концентрацией, получающиеся за определенное одинаковое время (24 ч).

На первом этапе полученные таким образом гели были использованы при изучении их поведения в **неизотермическом режиме** в процессе нагревания до плавления и при последующем охлаждении. Соответствующие величины температуры и пропускания в зависимости от времени представлены на рис. 2. Начальные значения пропускания гелей отвечают конечным значениям пропускания тех же гелей, приведенным на рис. 1. Общей особенностью поведения исследованных гелей при нагревании является некоторое уменьшение пропускания, начиная с  $\sim 70^\circ\text{C}$ , и достаточно резкое просветление системы при  $132-134^\circ\text{C}$ , свидетельствующее о плавлении геля.

Отметим, что, несмотря на наблюдаемые при формировании гелей существенные различия в кинетике фазовых переходов и в их завершенности, как начало уменьшения пропускания, так и полное плавление гелей практически совпадают по температурам для трех исследованных образцов. Такое поведение гелей, вероятно, связано с тем, что физические узлы, ответственные за образование гелей и их плавление, формируются в разных образцах при одинаковых температурных условиях.

Сравнение данных, представленных на рис. 1 и 2, позволяет предположить, что уменьшение пропускания света гелями при их нагревании связано с рекристаллизационными процессами, приводящими к образованию новой сетки физических узлов – кристаллитов и к изменению морфологии геля.

После выдерживания раствора при  $140^\circ\text{C}$  в течение 15 мин его охлаждали как показано на рис. 2. За время понижения температуры до  $40^\circ\text{C}$  уменьшение пропускания наблюдается только для 5%-ного раствора, в то время как 1.0% и 2.5%-ные растворы не обнаруживают заметных признаков фазового разделения при использованном режиме охлаждения.

На следующем этапе исследовали поведение систем ПАН–пропиленкарбонат при их термообработке в **изотермических условиях** при различных температурах. Исследовали поведение исходных гелей при их отжиге и плавлении, а также формирование гелей из системы, находящейся при  $140^\circ\text{C}$ . Основные результаты, полученные на этом этапе для системы, содержащей 2.5 мас. % ПАН, представлены на рис. 3.

Эксперимент проводили следующим образом. Полученный при  $20^\circ\text{C}$  в течение 24 ч гель (рис. 1) обрабатывали в температурно-временном режи-

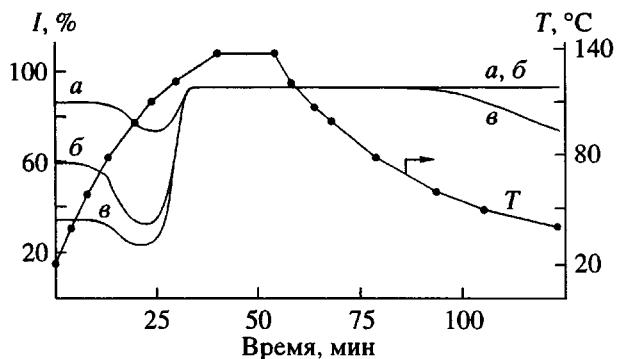


Рис. 2. Изменение во времени величины пропускания  $I$  при нагревании и охлаждении ПАН-гелей. [ПАН] = 1.0 (a), 2.5 (b) и 5.0 мас. % (в).  $T$  – изменение температуры.

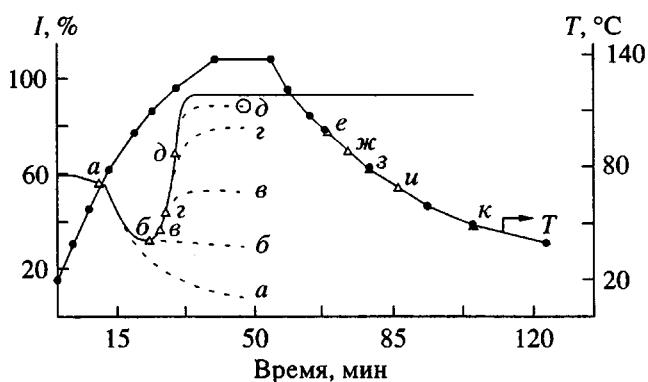


Рис. 3. Зависимость от времени величины пропускания  $I$  гелей при их нагревании до температуры  $T_0$  и дальнейшей термообработке при этой температуре для образцов, содержащих 2.5 мас. % ПАН.  $T_0 = 70$  (a), 100 (б), 110 (в), 120 (г) и  $123^\circ\text{C}$  (д).  $T$  – изменение температуры во время эксперимента;  $e$ ,  $ж$ ,  $з$ ,  $и$ ,  $к$  – температуры последующей изотермической обработки системы. Кружком отмечены условия получения образца 2, для которого измерена пористость.

ме, показанном на рис. 2 (кривая  $T$ ). После достижения определенной температуры, указанной буквой на сплошной кривой пропускания, нагревание прекращали и систему выдерживали далее при этой температуре и измеряли пропускание во времени (штриховые линии на рис. 3; начало и конец каждой штриховой линии обозначены одной и той же буквой). Видно, что термообработка при  $70^\circ\text{C}$  вызывает достаточно резкое уменьшение пропускания и, следовательно, более полное фазовое разделение, которое в основном завершается в первые 1.5 ч термообработки. Повышение температуры термообработки приводит к увеличению со временем пропускания системы и, следовательно, к частичному плавлению геля. Особенно это заметно при температурах выше  $110^\circ\text{C}$ .

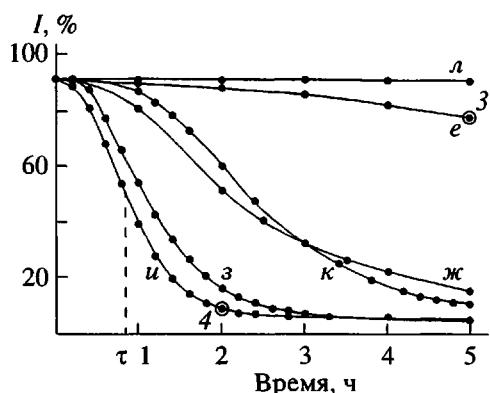


Рис. 4. Изменение во времени величины пропускания  $I$  2.5%-ных систем ПАН-пропиленкарбонат при постоянной температуре  $T_0 = 100$  ( $e$ ), 90 ( $ж$ ), 80 ( $з$ ), 70 ( $и$ ), 50 ( $к$ ) и 20°C ( $л$ ).  $\tau$  – точка перегиба кривой пропускания. Кружками с цифрой отмечены условия получения образцов, для которых измерена пористость.

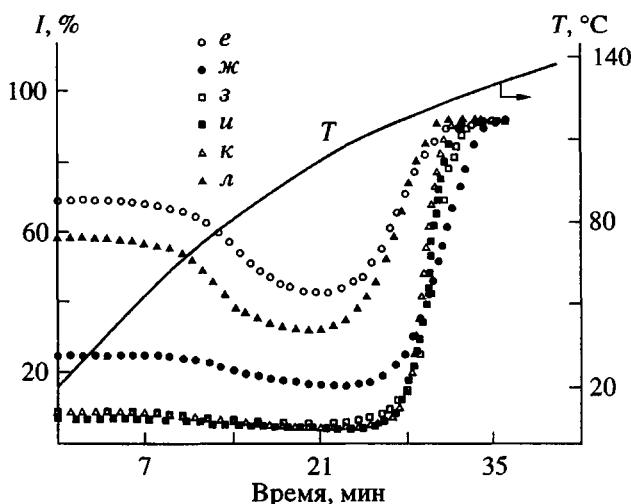


Рис. 5. Плавление 2.5%-ных гелей ПАН, полученных при постоянной температуре  $T_0 = 100$  ( $e$ ), 90 ( $ж$ ), 80 ( $з$ ), 70 ( $и$ ), 50 ( $к$ ) и 20°C ( $л$ ).

Изотермы, изображенные на рис. 3 штриховыми линиями, показывают, что при росте температуры переход системы в состояние, соответствующее более высокой температуре, происходит за довольно малые времена, не превышающие 15 мин. Несмотря на короткие релаксационные времена, "равновесное" пропускание системы существенно отличается от пропускания в режиме непрерывного нагревания при одинаковых же температурах. При данном способе нагревания при температурах, приближающихся к температуре плавления геля, система характеризуется хотя и высоким пропусканием, но все же отличным от пропускания системы при 140°C. Это свидетель-

ствует в пользу того, что в системе формируются достаточно термостойкие узлы, количество которых уменьшается с ростом температуры, вызывая увеличение пропускания. Такие узлы, как будет показано ниже, могут служить зародышами кристаллизации при последующем гелеобразовании при охлаждении.

Кинетику гелеобразования в изотермических условиях изучали для систем, полученных плавлением исходного геля, выдерживанием при 140°C в течение 15 мин и охлаждением по схеме, изображенной на рис. 3 (кривая  $T$ ). После достижения определенных температур, отмеченных на температурной кривой буквами, систему сохраняли в изотермических условиях. Характер изменения пропускания таких образцов в течение первых 5 ч показан на рис. 4. Видно, что с наибольшей скоростью процесс фазового разделения происходит в 2.5%-ном растворе при 70°C. При температурах выше и ниже 70°C скорость фазового перехода замедляется, а при температурах 20°C и выше 100°C величина пропускания практически не меняется за время эксперимента.

Отметим сходство изотерм, описывающих процессы гелеобразования и кристаллизации [20]. И в том и другом случае наблюдается начальный индукционный период, затем автокатализическая область и, наконец, протяженный во времени участок вторичной кристаллизации.

Температура гелеобразования не только меняет кинетику процесса, но меняет также и свойства образующихся гелей. Особенности плавления этих гелей отражены на рис. 5. Образцы для этой серии экспериментов готовили следующим образом. Гели, полученные в течение 5 ч в изотермических условиях (рис. 4), быстро охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при этой температуре 24 ч. Затем гели нагревали по схеме, представленной на рис. 2 (кривая  $T$ ). Сравнение рис. 4 и 5 показывает, что выдержка при комнатной температуре практически не изменила величину пропускания образцов, поскольку кривые пропускания на рис. 5 представляют собой продолжение соответствующих кривых на рис. 4. Характер плавления различных гелей сохраняет общие черты плавления гелей, отмеченные при обсуждении рис. 2. В качестве реперной кривой на рис. 5 приведена кривая плавления геля, полученного при комнатной температуре (20°C, кривая  $л$ ). Вместе с тем существуют некоторые отличия в поведении исследованных гелей.

Гели, сформированные при температурах, при которых фазовые переходы успевают в основном завершиться (50, 70, 80 и 90°C), при нагревании не обнаруживают заметного уменьшения пропускания. В свою очередь физические узлы, которые сформировались при повышенных температурах,

вызывают рост температур начала и завершения плавления рассматриваемых гелей по сравнению с реферным ( $20^{\circ}\text{C}$ ), причем максимальная разница в температурах плавления составляет  $12^{\circ}$ .

Небольшое уменьшение пропускания образцов, полученных при температуре гелеобразования  $100^{\circ}\text{C}$  (рис. 4), свидетельствует о том, что за время фазового разделения (5 ч) в системе образуется лишь небольшое число высокотемпературных узлов. Основная же масса геля формируется при комнатной температуре в последующие 24 ч. Этим фактом можно объяснить совпадение по температурам характера пропускания 100 и  $20^{\circ}\text{C}$  гелей. Существование высокотемпературных узлов проявляется при этом дважды. Во-первых, образующийся после выдержки в течение 24 ч при  $20^{\circ}\text{C}$  100-градусный гель оказывается более прозрачным, чем реферный. Это может быть связано с менее гетерогенной структурой геля, формирующегося при наличии высокотемпературных зародышей. Во-вторых, после низкотемпературного плавления основной массы геля окончательное его плавление происходит при температурах, лежащих в области плавления 90-градусного геля, т.е. при температурах более высоких, чем для реферного геля.

Влияние концентрации полимера на кинетику фазовых превращений в настоящей работе исследовали также на примере процессов гелеобразования в системах, содержащих 1.0 и 5.0 мас. % ПАН. Для указанных концентраций были получены зависимости типа тех, которые представлены на рис. 4 для 2.5%-ного раствора. Для удобства сравнения по полученным изотермам определяли времена  $\tau$ , соответствующие точкам перегиба этих изотерм (рис. 4). Зависимость  $\tau$  от температуры гелеобразования для систем различной концентрации приведена на рис. 6. Зависимость  $\tau$  от температуры гелеобразования носит экстремальный характер, причем интересно отметить, что экстремальная температура (около  $70^{\circ}\text{C}$ ) слабо зависит от концентрации полимера.

Для гелей, полученных в различных условиях, естественным было ожидать и различия в их строении. Оценку морфологии исследованных гелей проводили с помощью метода продавливания жидкости [19], который позволял, используя уравнение Пуазейля, получать средние радиусы эквивалентных пор  $r$ . Подобные оценки проведены для четырех образцов 2.5%-ного геля, условия получения которых отмечены кружками на рис. 1, 3 и 4.

Образец 1 (рис. 1). Закалка системы, находящейся при  $140^{\circ}\text{C}$ , и выдерживание ее при  $20^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч приводят к формированию достаточно однородной структуры с размерами пор  $r = 0.27 \text{ мкм}$ .

Образец 2 (рис. 3). Введение в систему зародышей через частичное плавление при  $123^{\circ}\text{C}$  сфор-

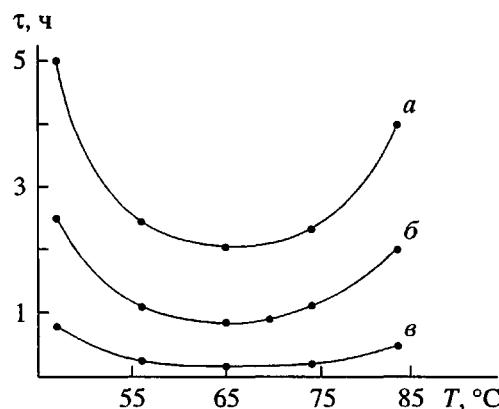


Рис. 6. Зависимость времен  $\tau$ , соответствующих перегибу кривой пропускания, от температуры термообработки для систем ПАН-пропиленкарбонат, содержащих 1.0 (a), 2.5 (б), 5.0 мас. % ПАН (в).

мировавшегося геля и последующее выдерживание системы 24 ч при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  приводят к росту размера пор до  $r = 0.46 \text{ мкм}$ , ухудшая соответственно гомогенность системы.

Образец 3 (рис. 4). Термообработка системы при  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 5 ч, т.е. при температуре, когда возможна кристаллизация ПАН, является достаточно эффективной с точки зрения уменьшения размеров пор в геле, образующимся в последующие 24 ч при  $20^{\circ}\text{C}$ . В этом случае размеры пор уменьшаются до  $r = 0.18 \text{ мкм}$ , и гель оказывается наиболее гомогенным.

Образец 4 (рис. 4). Проведение гелеобразования в режиме максимальных скоростей фазового разделения (при температуре  $70^{\circ}\text{C}$ ) приводит к образованию гелей с наиболее гетерогенной структурой и размерами пор  $r = 0.86 \text{ мкм}$ . В этом случае поры более чем в 4 раза крупнее, чем в образце 3.

Таким образом, в работе установлены особенности кинетики фазовых превращений в системе высокомолекулярный ПАН-пропиленкарбонат, а также представлены некоторые корреляции между условиями получения соответствующих гелей и их структурой.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность С.П. Папкову и М.М. Иоловой за большую помощь и ценные советы, данные как на стадии постановки работы, так и в процессе ее выполнения. Авторы благодарят также Н.Ф. Бакеева за постоянный интерес к работе и полезное обсуждение результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Holland V.F., Mitchell S.B., Hunter W.L., Lindenmeyer P.H. // J. Polym. Sci. 1962. V. 62. № 173. P. 145.

2. Chiang R., Rhodes J.H., Holland V.F. // *J. Polym. Sci. A*. 1965. V. 3. № 2. P. 479.
3. Chiang R. // *J. Polym. Sci. A*. 1965. V. 3. № 5. P. 2019.
4. Bashir Z. // *J. Polym. Sci. B*. 1992. V. 30. № 11. P. 1299.
5. Bashir Z. // *Polymer*. 1992. V. 33. № 20. P. 4304.
6. Herbert I.R., Tipping A., Bashir Z. // *J. Polym. Sci. B*. 1993. V. 31. № 11. P. 1459.
7. Bashir Z. // *J. Polym. Sci. B*. 1994. V. 32. № 6. P. 1115.
8. Atureliya S.K., Bashir Z. // *Polymer*. 1993. V. 34. № 24. P. 5116.
9. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
10. Klement J.J., Geil P.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1968. V. 6. № 7. P. 1381.
11. Houtz R.C. // *Textile Res. J.* 1950. V. 20. P. 786.
12. Bohn C.R., Schaeffgen J.R., Statton W.O. // *J. Polym. Sci.* 1961. V. 55. № 162. P. 531.
13. Lindenmeyer P.H., Hosemann R. // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. № 1. P. 42.
14. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
15. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
16. Поликарпов В.В., Луховицкий В.И., Поздеева Р.М., Карпов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2207.
17. Луховицкий В.И., Поликарпов В.В. Технология радиационной эмульсионной полимеризации. М.: Атомиздат, 1980.
18. Toyobo. Eur. Pat. 139.141A. 1985.
19. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978.
20. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966.

## Kinetics of Gel Formation in the Polyacrylonitrile–Propylene Carbonate System

**V. I. Gerasimov\*, L. A. Kazarin\*, A. V. Goponenko\*, A. A. Mironova\*,  
V. I. Lukhovitskii\*\*, and V. V. Polikarpov\*\***

*\* Department of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

*\*\* Karpov Institute of Physical Chemistry (Obninsk Branch),  
Obninsk, Kaluzhskaya oblast, 249020 Russia*

**Abstract**—The kinetic features of phase transformations leading to the formation of thermoreversible gels were studied in the system composed of a high-molecular-mass polyacrylonitrile ( $M_n = 2.5 \times 10^6$ ) and propylene carbonate. The time scale of the isothermal and nonisothermal processes of formation and melting the of gels is established. It was shown that the thermal prehistory of a sample affects the pattern of gel melting in the systems containing 1.0, 2.5, and 5.0 wt % of polyacrylonitrile. The mean pore radii were estimated for the gels prepared under different conditions.