

УДК 541.64:532.73

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ С ОСАДИТЕЛЕМ¹

© 2003 г. В. И. Герасимов*, А. В. Гопоненко*, В. И. Машенко*,
М. В. Иванов*, К. Schaumburg**

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

**Copenhagen University, CISMI, Department of Chemistry
Fruebjergvej 3, DK-2100, Copenhagen O, Denmark

Поступила в редакцию 08.07.2002 г.

Принята в печать 08.10.2002 г.

В работе исследовано влияние фазового разделения полимерного раствора, приводящего к появлению геля, на характер взаимодействия такой системы с осадителем. Явление образования пальцеобразных каналов на границе полимерный раствор–осадитель использовано для качественной оценки прочности образующегося геля в зависимости от времени его созревания (на примере системы ПАН–ДМАА–вода).

При получении полимерных волокон и пленок из растворов важным этапом является удаление из системы растворителя и фиксация надмолекулярной структуры полимера. Обычно этот этап реализуется в осадительных ваннах различного состава [1]. Известно, что при соприкосновении полимерного раствора с осадителем, совместимым с растворителем, на границе раствор–осадитель повышается концентрация полимера, результатом чего является неоднородное по объему фазовое разделение, приводящее к образованию приграничного слоя со специфической структурой и свойствами [2]. При определенных условиях при соприкосновении полимерного раствора с осадителем происходит фазовое разделение с образованием в объеме раствора узких каналов, располагающихся перпендикулярно поверхности раздела (рис. 1) [3]. Подобное явление исследовалось в целом ряде работ [4–6]. Во всех случаях оно в той или иной степени связывалось со свойствами возникающего на границе раздела приграничного слоя. Поскольку образование такого слоя обусловлено диффузионной подвижностью

макромолекул, можно было ожидать, что появление в растворе трехмерной молекулярной сетки (образование геля) изменит характер структурных перестроек на границе системы полимерный раствор (гель)–осадитель.

В настоящей работе исследовано влияние перехода раствора полимера в гелеобразное состояние на характер процессов, происходящих на границе полимерный гель–осадитель на примере раствора ПАН в ДМАА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили с сополимером акрилонитрил (95%) – метакриловая кислота (3.2%) – акриламид N-метилпропилсульфонат натрия (1.8%) ($M_n = 2 \times 10^4$), в дальнейшем обозначается ПАН. В качестве растворителя использовали ДМАА (х.ч., $\rho = 0.937 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}} = 165^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = -20^\circ\text{C}$).

Образцы для исследования получали следующим образом. ПАН растворяли в ДМАА при 120°C , к полученному раствору добавляли смесь воды и ДМАА и выдерживали систему при 120°C до полной гомогенизации. Конечный раствор содержал 10 мас. % ПАН, 82 мас. % ДМАА и 8 мас. % воды.

Приготовленный раствор разливали в цилиндрические стеклянные формы, дном у которых служила пленка полипропилена. Раствор быстро

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-33140 и 02-03-06390), программы “Университеты России” (код проекта УР.06.03.002) и гранта NATO SfP № 973472.

E-mail: phys@genebee.msu.su (Герасимов Василий Иванович).

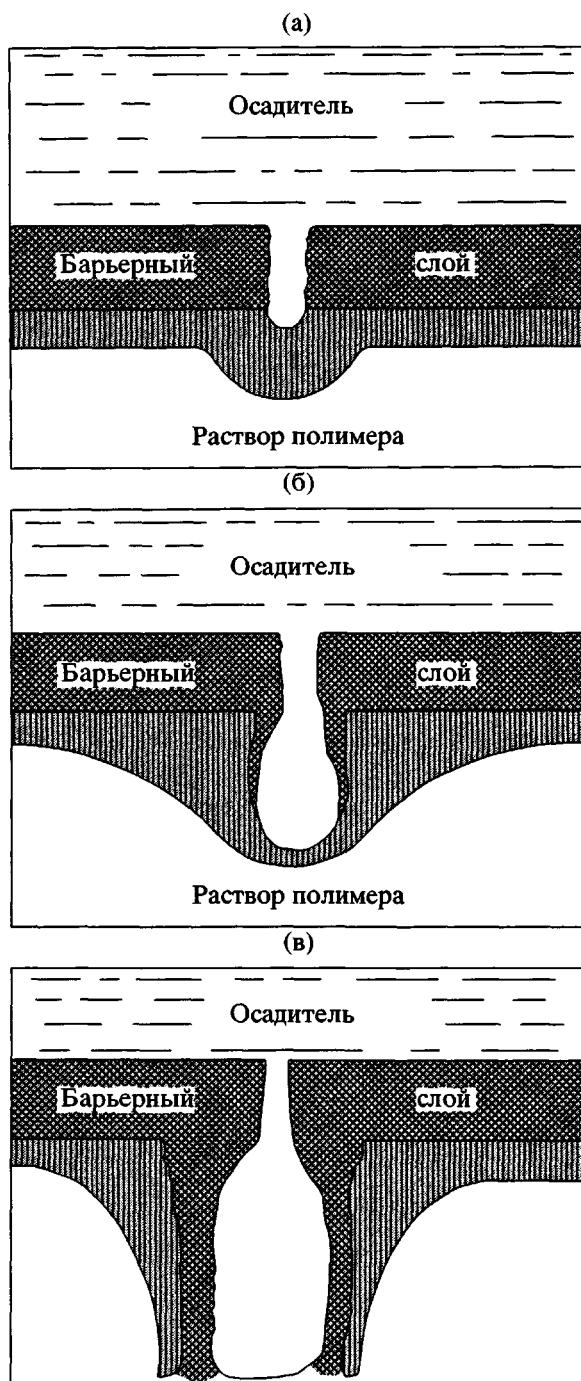


Рис. 1. Одна из возможных схем образования пальцеобразных полостей [3]; а, б, в – последовательные во времени стадии образования полости в объеме раствора полимера при контакте с осадителем.

охлаждали до 20°C – температуры, при которой происходило гелеобразование. После выдержки в течение заданного времени образцы вместе с формой погружали в избыток воды (при 20°C), которая являлась осадителем для данной системы

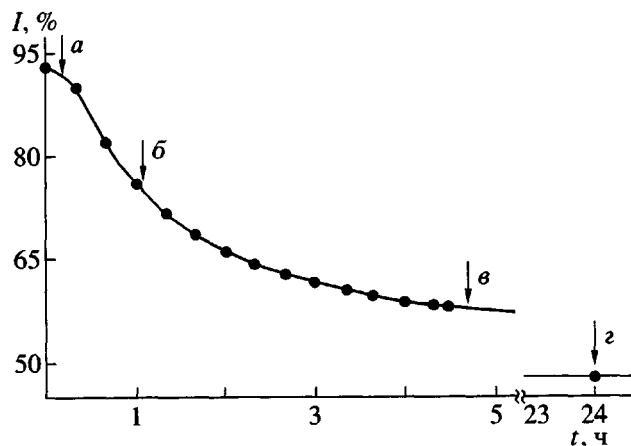


Рис. 2. Пропускание видимого света полимерным гелем I в зависимости от времени созревания геля t для системы ПАН–ДМАА–вода. Пояснения в тексте.

и позволяла фиксировать структуру геля на определенном этапе, приостанавливая процесс его созревания путем замещения ДМАА. Отмытые водой образцы гелей высушивали при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. В результате получали ксерогели – застеклованные высокопористые системы, не содержащие растворитель.

Кинетику фазового разделения изучали, анализируя изменение мутности системы во время созревания геля по изменению пропускания видимого света с длиной волны $\lambda = 700$ нм (метод Алексеева). Пропускание света измеряли при помощи УФ-спектрофотометра “Specord M-40” (Carl Zeiss, Jena).

Для исследования морфологии ксерогелей использовали сканирующий электронный микроскоп “Hitachi S-520” (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведен график изменения пропускания видимого света исследуемой системой в зависимости от времени. Стрелками и буквами отмечено время гелеобразования, после которого этот процесс прекращался путем погружения системы в осадитель (воду).

На рис. 3 представлены электронно-микроскопические фотографии поверхности и поперечных сколов соответствующих ксерогелей. Как видно (рис. 3а), при соприкосновении с водой раствора,

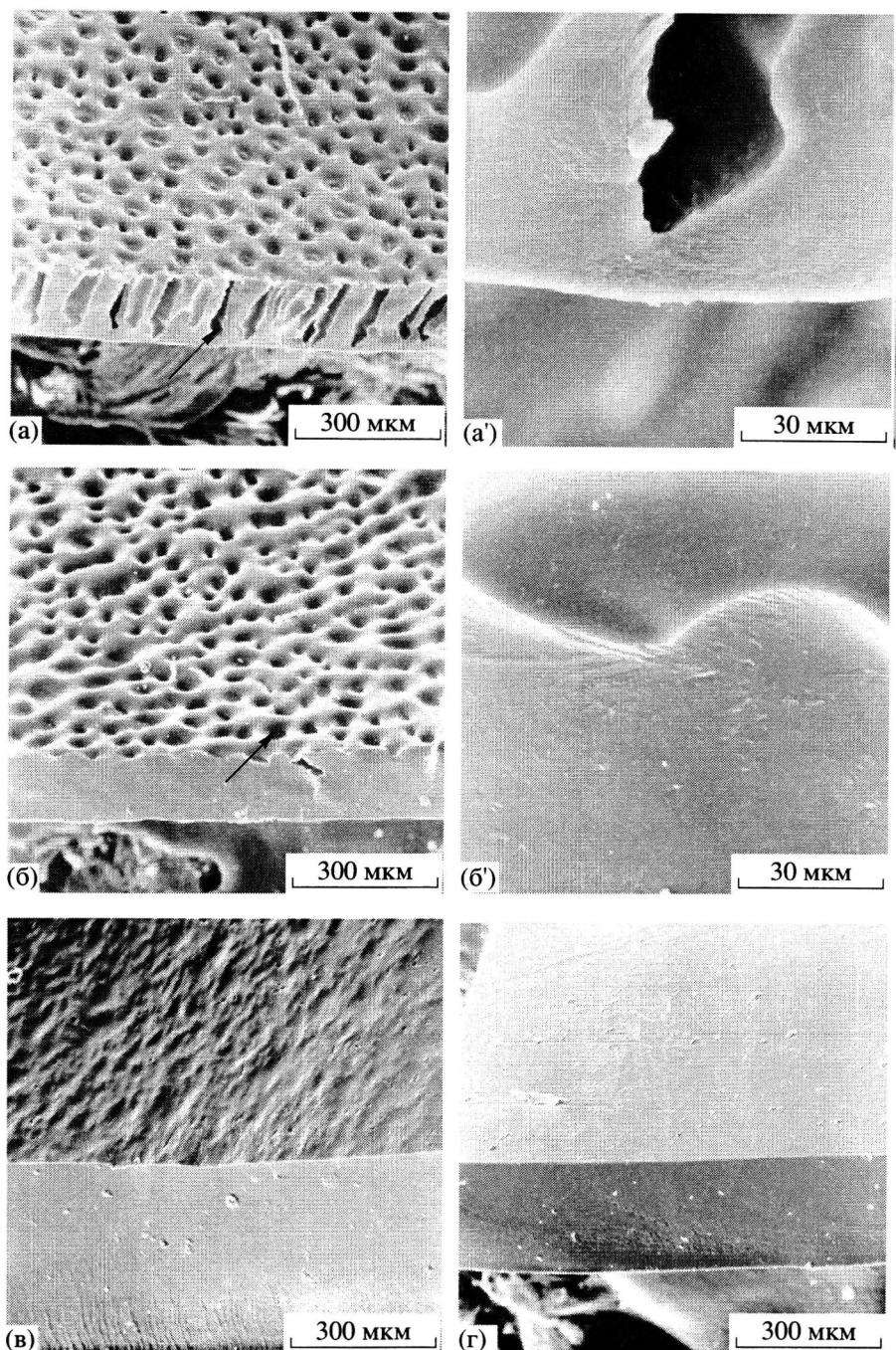


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии поверхностей и поперечных сечений ксерогелей с различным содержанием пальцеобразных каналов. Однаковые буквы на рис. 2 и 3 относятся к одним и тем же образцам.

в котором гелеобразование еще практически не началось (время гелеобразования 15–20 мин), на поверхности раздела образуется система круглых отверстий со средним диаметром ~30 мкм и с расстояниями между центрами 60–100 мкм. На поперечном сколе ксерогелей видны достаточно регулярно расположенные дефекты, имеющие форму

перпендикулярных поверхности образца микроканалов. Эти микроканалы проникают практически на всю глубину пленки и имеют довольно узкое распределение по размерам. Средний диаметр каналов также составляет ~30 мкм. На рис. 3а' в увеличенном виде показано дно канала, отмеченного стрелкой на рис. 3а. Из микрофотографий

следует, что в данном случае система ведет себя как обычный раствор, образуя при контакте с осадителем каналы, схема которых представлена на рис. 1.

Увеличение времени гелеобразования до 1 ч приводит к изменению свойств системы. В этом случае при контакте с осадителем на поверхности геля образуются углубления, которые не проникают в его объем (рис. 3б, 3б').

Естественная тенденция к упрочнению геля с увеличением времени гелеобразования обнаруживается и для рассматриваемой системы. Через 5 ч, когда формирование геля практически завершилось (рис. 2в), при контакте с осадителем на поверхности геля образуется только незначительная шероховатость (рис. 3в), а объем геля остается однородным. Спустя 24 ч, когда оптическая плотность геля перестает изменяться во времени (рис. 2г), осадитель взаимодействует с гелем (замещает растворитель и удаляется при вакуумной сушке), не нарушая заметным образом гомогенной структуры геля ни на поверхности, ни в объеме (рис. 3г).

Следует отметить, что внешние размеры исследованных гелей не сильно меняются при замене растворителя и при его удалении из образца при получении ксерогеля. Это значит, что монолитные на вид ксерогели (рис. 3) представляют собой высокопористые застеклованные образцы с объемным содержанием полимера около 20%. Это же относится и к прослойкам между каналами на рис. За и 3б.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
2. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
3. Strathmann H. Trennung von Molekularen Mischungen mit HilfeSynthetischer Membranen. Darmstadt: Steinkopf Verlag, 1979.
4. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981.
5. Начинкин О.И. Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985.
6. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембранны. М.: Химия, 1991.

Interaction of a Polymer Gel with a Precipitator

V. I. Gerasimov*, A. V. Goponenko*, V. I. Mashchenko*,
M. V. Ivanov*, and K. Schaumburg**

* Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

**Copenhagen University, CISMI, Department of Chemistry,
Fruebjergvej 3, DK-2100, Copenhagen O, Denmark

Abstract—The effect of phase separation in a polymer solution which results in gel formation on the character of interaction of this system with the precipitator was studied. The formation of finger-shaped channels at a polymer solution–precipitator interface was used for the qualitative estimation of the stability of the resulting gel depending on the time of its aging (for the PAN–DMAA–water system).