

УДК 541.64:532(135+73)

## ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПРОДУКТОВ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА “НИТРОН Д”

© 2003 г. Л. П. Круль, М. М. Бражников, Е. В. Гринюк, Д. В. Кракодеев, А. С. Рыбак

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем

Белорусского государственного университета

220080 Минск, Ленинградская ул., 14

Поступила в редакцию 17.07.2002 г.

Принята в печать 03.12.2002 г.

Исследованы реологические свойства водно-солевых растворов поликарилонитрилов на примере сополимеров акриламида с акрилатом натрия, получаемых при щелочном гидролизе поликарилонитрильного волокна. Вследствие электростатических взаимодействий между одноименно заряженными сегментами макромолекул сополимера эффективность узлов флуктуационной сетки зацеплений невысока, что приводит к относительно низким значениям динамической вязкости растворов, энергии активации вязкого течения и отсутствию аномалий вязкости концентрированных растворов. Изменение условий щелочного гидролиза поликарилонитрильного волокна (концентрации щелочи и химической природы кислоты, используемой при нейтрализации) мало влияет на реологические свойства водно-солевых растворов.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что реологические свойства водных растворов неионогенных полимеров и полиэлектролитов существенно различаются [1, 2]. Например, в концентрированных водных растворах поли-*N,N*-диметилдиаллиламмоний хлорида вследствие электростатических взаимодействий между одноименно заряженными сегментами макромолекулы аномалия вязкости отсутствует, а значения сдвиговой вязкости и энергии активации вязкого течения оказываются существенно меньшими, чем в растворах неионогенных полимеров [2]. Однако особенности реологического поведения концентрированных водных растворов других полиэлектролитов не изучены.

В ряду полиэлектролитов значительный практический интерес представляют производные поликарболовой кислоты [3]. В частности, это относится к сополимерам акриламида с натриевой солью акриловой кислоты, получаемым путем щелочного гидролиза ПАН и некоторых сополимеров акрилонитрила водным раствором гидроксида натрия [4, 5]. Образующиеся при гидролизе концентрированные водно-солевые растворы данного полика-

тионита широко используются в качестве основы при получении клеев, полиэлектролитных гидрогелей и различных композиционных материалов [5].

Цель настоящей работы – изучение реологического поведения водно-солевых растворов поликарилонитрилов – продуктов щелочного гидролиза ПАН волокна марки “Нитрон Д”, отличающихся по соотношению амидных и акрилатных звеньев в макромолекуле сополимера, а также природой и концентрацией примесных ионов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водно-солевые растворы сополимеров акриламида с натриевой солью акриловой кислоты получали при действии водного раствора гидроксида натрия на мокре ПАН волокно марки “Нитрон Д” с последующей нейтрализацией полученного щелочного раствора гидролизата. Использовали волокно, которое выпускается Новополоцким производственным объединением “Полимир” (Белоруссия). Оно представляет собой тройной статистический сополимер акрилонитрила, метилакрилата и аллилсульфоната натрия с мольным соотношением компонентов 91 : 8 : 1. Щелочной гидролиз проводили в круглодонной колбе объемом 1 л, снабженной обратным холодильником.

E-mail: www.polimer@fhp.bsu.unibel.by (Круль Леонид Петрович).

**Таблица 1.** Условия получения и состав водно-солевых растворов продуктов щелочного гидролиза ПАН-волокна “Нитрон Д”

Образец №	Количество NaOH, использованное при гидролизе, моль на 100 г абсолютно сухого волокна	Кислота, использованная при нейтрализации	Количество кислоты, пошедшее на нейтрализацию 1000 г гидролизата, моли	Концентрация солей в 20%-ном растворе сополимера в воде, моль/1000 г раствора*	Мольное отношение концентраций акриламидных и акрилатных звеньев в сополимере*
1	1.38	CH <sub>3</sub> COOH	0.36	0.35	3 : 7
2	1.38	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.18	0.17	3 : 7
3	1.38	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.17	0.16	3 : 7
4	1.88	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.44	0.46	25 : 75
5	2.50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.74	0.83	18 : 82

\* Рассчитано по результатам нейтрализации.

В колбу помещали 100 г полимера в пересчете на абсолютно сухое волокно и добавляли расчетное количество гидроксида натрия, предварительно растворенного в дистиллированной воде. Общая масса воды в колбе составляла 550 г. Количество щелочи, приходящееся на 100 г абсолютно сухого волокна, равнялось 55, 75 и 100 г (1.38; 1.88 и 2.50 моля). Гидролиз вели при температуре кипения раствора в течение 3 ч, что во всех случаях было достаточно для перевода волокна ПАН в водорастворимый сополимер акриламида с акрилатом натрия [6]. Для нейтрализации полученного щелочного раствора к нему по каплям при перемешивании приливали концентрированную кислоту (уксусную, ортофосфорную или серную). Величину pH контролировали с помощью универсальной индикаторной бумаги PND 50-975-84 фирмы “Lachema”.

ММ и ММР щелочных гидролизатов ПАН волокон определяли методом ГПХ. Использовали установку Ophenomenex® Института им. Отто Шотта при Йенском университете им. Фридриха Шиллера (Германия). Применили две последовательно соединенные колонки Hema Bio 100 и Hema Bio Linear. Калибровку колонок проводили по образцам ПС. В качестве элюента использовали 0.05 М раствор нитрата натрия в воде. Скорость элюирования составляла 1 мл/мин. Детектирование элюента осуществляли методом светорассеяния. Использовали детектор LS-90, Dawn DSP, Wyatt с лазерным источником света, работающим на длине волны 632.8 нм. Математическую обработку хроматограмм вели на ЭВМ-установке, что позволяло получать значения среднечисленной

$M_n$ , среднемассовой  $M_w$  и среднеседиментационной  $M_z$  молекулярных масс.

Концентрация сополимера акриламида с акрилатом натрия в водно-солевых растворах гидролизата после нейтрализации находилась в пределах 17.9–21.2 мас. %. Путем последовательного разбавления готовили растворы с концентрацией от 21.2 до 0.2 мас. %, которые использовали в релогических исследованиях.

Эффективную вязкость растворов определяли с помощью ротационного вискозиметра “Rheotest 2” с использованием коаксиальных цилиндров.

Измерения проводили в интервале скоростей сдвига  $D_s = 0.5\text{--}1312 \text{ c}^{-1}$  при 5–80°C. Использовали измерительные ячейки S/S2 и S/N. Отклонение температуры в процессе измерения не превышало 0.1°C. Энергию активации вязкого течения  $E_a$  рассчитывали обычным образом по уравнению Аррениуса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при гидролизе волокна ПАН водным раствором гидроксида натрия образуется статистический сополимер акриламида с акрилатом натрия, причем мольное отношение концентраций акриламидных и акрилатных групп снижается с ростом количества щелочи, взятой для гидролиза [4–6]. Зная количество кислоты, пошедшее на нейтрализацию гидролизата, можно рассчитать отношение концентраций акриламидных и акрилатных звеньев в макромолекуле сополимера. Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что при минимальном количестве щелочи при ги-

**Таблица 2.** Характеристика молекулярной структуры продуктов щелочного гидролиза волокна ПАН

Количество NaOH, использованное при гидролизе, моль на 100 г абсолютно сухого волокна	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	$M_z \times 10^{-5}$
1.38	1.3	2.8	5.9
1.88	1.4	2.9	6.0
2.50	1.3	2.8	5.8

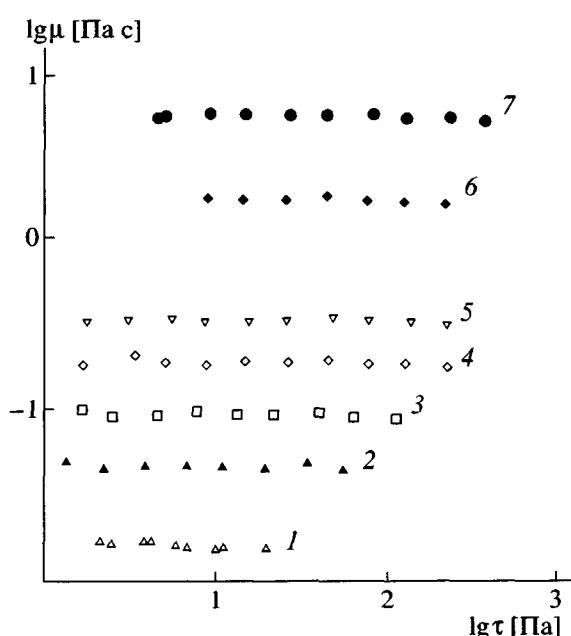
дролизе (55 г, или 1.38 моля на 100 г абсолютно сухого волокна) мольное отношение концентраций акриламидных и акрилатных групп составляет 3 : 7, что согласуется с результатами ИК-спектроскопии [6]. С увеличением количества щелочи, взятой для гидролиза, это отношение снижается, достигая величины 18 : 82 при использовании 100 г, или 2.5 моля NaOH на 100 г абсолютно сухого волокна.

Количество кислоты, пошедшее на нейтрализацию гидролизата, позволяет также рассчитать концентрацию соли в нейтрализованных растворах. Из табл. 1 видно, что на нейтрализацию одного и того же раствора гидролизата с отношением концентраций акриламидных и акрилатных

групп в макромолекулах сополимера, равным 3 : 7, уходит вдвое больше молей одноосновной уксусной кислоты, чем двухосновной серной (образцы 1 и 3). Соответственно и концентрация ацетата натрия в образце 1 оказывается вдвое большей концентрации сульфата натрия в образце 3. Ортоfosфорная кислота при нейтрализации ведет себя как двухосновная, и концентрация гидрофосфата натрия в образце 2 такая же, как концентрация сульфата натрия в образце 3. С увеличением количества щелочи при гидролизе концентрация солей в нейтрализованном гидролизате возрастает. Так, при повышении количества NaOH с 1.38 до 2.50 моля на 100 г абсолютно сухого волокна концентрация сульфата натрия в 20%-ном по сополимеру водном растворе увеличивается с 0.16 до 0.83 моля на 1000 г раствора.

Величины ММ сополимеров, образующихся при щелочном гидролизе волокна ПАН, практически не зависят от количества использованной щелочи и составляют величину порядка  $10^5$  (табл. 2). Отношения  $M_w/M_n$  и  $M_w/M_z$  сополимеров заметно отличаются от единицы.

Реологическое поведение водно-солевых растворов изученных в настоящей работе поликатионитов принципиально не отличается от поведения водных растворов поли-*N,N*-диметилдиаллиламмоний хлорида [2]. Как и в растворах полианиона, в растворах изученных поликатионитов во всех исследованных диапазонах концентраций (0.2–21.2 мас. %), скоростей сдвига (0.5–1312  $s^{-1}$ ) и температур (5–80°C) аномалии вязкого течения не наблюдается. На рис. 1 в качестве примера приведены кривые течения растворов с концентрацией 2.3–21.2 мас. % при 20°C, приготовленных из образца 3 (гидролизат, полученный при минимальном количестве щелочи, т.е. 1.38 моля NaOH на 100 г абсолютно сухого волокна и нейтрализованной серной кислотой). Зависимости эффективной вязкости растворов от напряжения сдвига представляют собой монотонно убывающие функции, при этом максимальное уменьшение вязкости раствора поликатионита (при увеличении скорости сдвига на 3 десятичных порядка) не превышает 10%. Средние по скорости сдвига значения вязкости растворов резко увеличиваются при возрастании их концентрации, однако даже при максимальной концентрации (21.2%) вязкость не превышает 10 Па·с, что на несколько порядков меньше, чем для растворов неионогенных полимеров примерно такой



**Рис. 1.** Результаты измерений эффективной вязкости при 20°C растворов образца 3. Концентрация растворов 2.3 (1), 4.6 (2), 6.9 (3), 9.2 (4), 11.5 (5), 17.2 (6) и 21.2 мас. % (7).

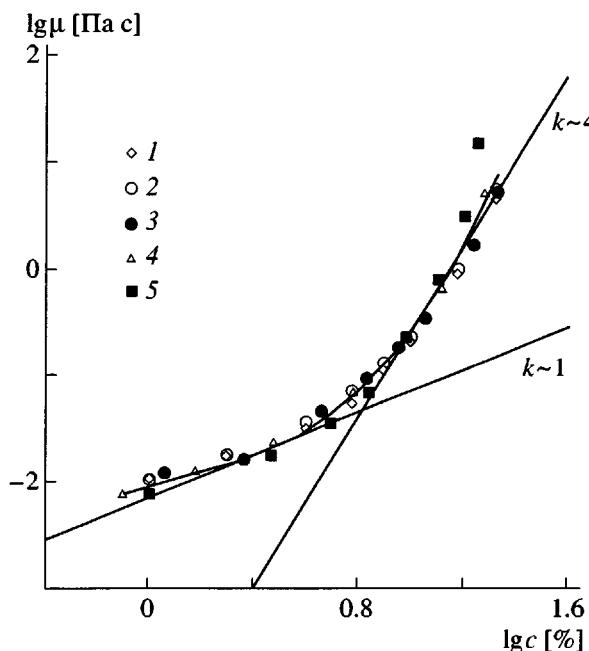


Рис. 2. Зависимость вязкости водно-солевых растворов поликатионитов от концентрации (сплошная линия) при 20°C. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1.

же концентрации [1, 7]. Аналогичные закономерности обнаруживаются и при других температурах для всех исследованных поликатионитов, приведенных в табл. 1.

Отсутствие аномалии вязкого течения, а также низкие абсолютные значения вязкости растворов изученных поликатионитов позволяют предположить, что флюктуационная сетка зацеплений формируется при весьма высокой концентрации полиэлектролита. Зависимости вязкости растворов образцов поликатионитов, представленных в табл. 1, от концентрации в логарифмических координатах (рис. 2) похожи на соответствующие зависимости для растворов поли-*N,N*-диметилдиаллиламмоний хлорида [2]. Начальный участок этих зависимостей (до концентрации 6 мас. %) хорошо аппроксимируется прямой с тангенсом угла наклона  $k = 1$ , а конечный участок (при концентрации 10–20 мас. %) – прямой с тангенсом угла наклона  $k \sim 4$ . Область кроссовера, т.е. область перехода от режима течения разбавленного раствора со слабо взаимодействующими между собой клубками к режиму течения концентрированных растворов с сильно взаимодействующими клубками (или область формирования флюктуационной сетки зацеплений) для всех изу-

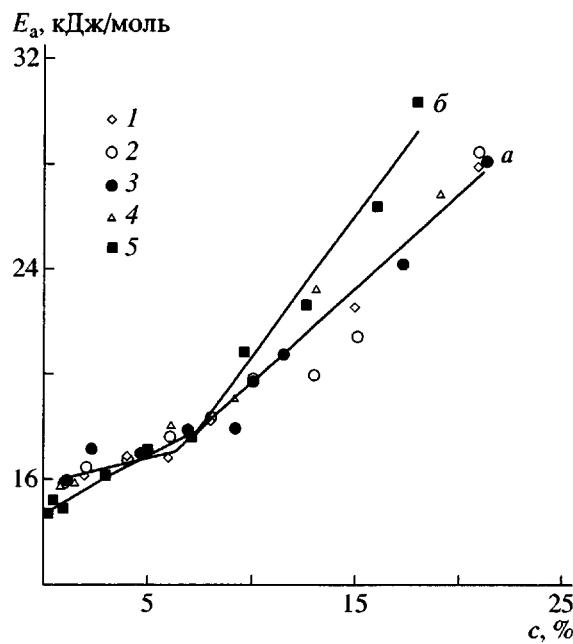


Рис. 3. Зависимости энергии активации вязкого течения водно-солевых растворов образцов поликатионитов 1–4 (а) и 5 (б). Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1.

ченных образцов лежит в интервале концентраций 6–10 мас. %. При этом некоторое различие в химическом составе макромолекул сополимера, а именно изменение мольного соотношения концентраций акриламидных и акрилатных звеньев от 3 : 7 до 18 : 82, а также различие в химической природе примесных анионов (ацетат, сульфат или фосфат) и в концентрации солей практически не сказывается на концентрационной области формирования флюктуационной сетки зацеплений в растворе.

В области концентраций, в которой существует флюктуационная сетка зацеплений, вязкость растворов определяется концентрацией и прочностью ее узлов. О прочности узлов можно судить по величине энергии активации вязкого течения  $E_a$ .

Концентрационные зависимости величин  $E_a$  для образцов из табл. 1 приведены на рис. 3. Как и для растворов поли-*N,N*-диметилдиаллиламмоний хлорида [2], величины  $E_a$  даже при концентрациях растворов более 20 мас. % не превышают 30 кДж/моль, тогда как для растворов неионогенных полимеров обычные значения  $E_a$  выше в 2–3 раза [1, 7]. В концентрированных растворах поликатионитов величина  $E_a$  пропорциональна

концентрации раствора, что имеет место при малом числе эффективных зацеплений, приходящихся на одну макромолекулу. Следовательно, число и эффективность узлов флуктуационной сетки зацеплений, формирующейся в концентрированных растворах исследованных поликатионитов, значительно меньше, чем в растворах неионогенных полимеров.

Условия получения водно-солевых растворов поликатионитов, в частности концентрация используемой при гидролизе щелочи и природа кислоты, применявшейся при нейтрализации, мало влияют на абсолютные величины  $E_a$  при данной концентрации. Можно отметить лишь несколько более высокие значения  $E_a$  для поликатионита, полученного при максимальной концентрации щелочи (образец 5). Скорее всего, это связано с экранирующим действием ионов сульфата натрия, концентрация которых в данном растворе максимальна, на отрицательный заряд на карбоксилатных группах.

Авторы выражают искреннюю благодарность доктору В. Матусевичу и профессору В. Зееберу

(Германия) за помощь в проведении ГПХ-исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
2. Орленева А.П., Королев Б.А., Литманович А.А., Захарова Ю.А., Касаикин В.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1179.
3. Абзаева К.А., Воронков М.Г., Лопырев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 11. С. 1883.
4. Krentsel L.B., Kudryavtsev Y.V., Rebrov A.I., Litmanovich A.D., Plate N.A. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 16. C. 5607.
5. Круль Л.П. // Сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф. "Полимерные композиты-2000". Гомель: Ин-т механики металлокомпозитных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, 2000. С. 10.
6. Круль Л.П., Якимцова Л.Б., Нарейко Е.И., Бражников М.М., Матусевич Ю.И. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1999. № 4. С. 95.
7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1980.

## Rheological Properties of Water-Salt Solutions of Alkaline Hydrolysis Products of a Nitron D Polyacrylonitrile Fiber

L. P. Krul', M. M. Brazhnikov, E. V. Grinyuk, D. V. Krakodeev, and A. S. Rybak

*Research Institute of Physicochemical Problems, Belarusian State University,  
ul. Leningradskaya 14, Minsk, 220080 Belarus*

**Abstract**—The rheological properties of the water-salt solutions of polycationites were studied using acrylamide-sodium acrylate copolymers produced through the alkaline hydrolysis of the polyacrylonitrile fiber. Electrostatic interactions between likely charged copolymer segments ensure a low efficiency of the junctions of the entanglement fluctuation network, thus providing relatively low dynamic viscosity of solutions and the activation energy of viscous flow, as well as the absence of anomalies in the viscosities of concentrated solution. A change in the conditions of the alkaline hydrolysis of the polyacrylonitrile fiber (the alkali concentration and the chemical nature of an acid used for neutralization) has little effect on the rheological properties of water-salt solutions.